Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-falls, N. Y. — Dr. P. Askenasy, technischer Leiter der Akkumulatorenwerke, Liesing. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électro-chimique", Paris. — Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Friberg, Ingenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. R. Hammerschmidt, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. G. Hausdorff, vereid. Chemiker, Essen. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — A. Krakau, Prof. am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — C. Liebenow, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — A. Nettel, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direkt. bei der Akt.-Ges. zu Stolberg u. in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdocent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Titus Ulke, M. E., Elektrometallurg und Bergingenieur der Lake Superior Power Co., Sault Ste. Marie, Ontario. — Dr. Th. Zettel, Chefchemiker von Brown-Boveri & Co., Baden

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,
Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

II. Band.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1902.

Die Gewinnung des Aluminiums

und dessen Bedeutung

für Handel und Industrie

von

Adolphe Minet,

Officier de l'Instruction Publique, Herausgeber der Zeitschrift „L'Electrochimie"
in Paris.

Ins Deutsche übertragen

von

Dr. Emil Abel,

Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

Mit 57 Figuren und 15 Tabellen im Text.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1902.

1210

Inhalt.

Erster Teil.

Verfahren zur Gewinnung des Aluminiums.

Zweiter Teil.

Das Aluminium und seine Legierungen. Seine Bearbeitungs- und Verwendungsarten.

Erster Teil.

Verfahren zur Gewinnung des Aluminiums.

Das Aluminium findet sich in der Natur als Oxyd ($Al_2 O_3$) im Korunt, Saphir und Schmirgel; als Hydroxyd ($Al_2 (OH)_6$) im Bauxit, Hydrargillit und Diaspor; in Form von Salzen im Kryolith (einem Aluminium-Natrium-Doppelfluorid von der Zusammensetzung $Al_2 F_6 \cdot 6 NaF$), im Alaun, in den Feldspaten, im Schiefer und im Thon.

Die Zahl der bis heute ersonnenen Verfahren zur Gewinnung des Aluminiums ist sehr gross, aber nur wenige erlangten in ihrer Verwendung industrielle Bedeutung. Man teilt sie in zwei grosse, wohl unterschiedene Klassen ein:

A) Chemische Methoden. Hierher gehören die Verfahren von Wöhler, Henry Sainte Claire Déville, Castner, Netto, Grabau, Webster, Frismuth etc.

B) Elektrochemische Methoden. Diese zerfallen in zwei Gruppen:
- a) Elektrothermische Verfahren (Cowles, Héroult, Brin, Bessemer, Stefanite, Moissan mit seinem Aluminium-Carbid).
- b) Elektrolytische Verfahren. Hier sind zu nennen: Héroult, Adolphe Minet, Hall, Hampes, Kleiner, Gooch.

A. Chemische Methoden zur Gewinnung von Aluminium.

Das Aluminium wurde zum erstenmale im Jahre 1827 von Wöhler[1]) isoliert, der es unrein und in kleinen Mengen gewann, indem er Kalium auf wasserfreies Aluminiumchlorid einwirken liess.

Alle Versuche, die bis dahin von Davy, Berzelius und Oerstedt unternommen worden waren, um Thonerde durch den elektrischen

1) Poggendorffs Annalen, XI, 1827 und Liebigs Annalen LIII.

Strom zu zersetzen, hatten nicht jenes Resultat ergeben, das man nach der erfolgreichen elektrolytischen Zerlegung der Alkalihydroxyde mit Recht erwarten durfte.

Oerstedt[1]) hatte versucht, kurz nachdem das Aluminiumchlorid von ihm entdeckt worden war, dasselbe durch Alkalimetalle, die er in Form von Amalgamen einwirken liess, zu reduzieren, jedoch ebenfalls ohne Erfolg.

Diese bemerkenswerte Methode, die gleichzeitig das erste Beispiel einer Reduktion zwischen wasserfreien, schmelzflüssigen Körpern darstellt, sollte erst in den Händen Wöhlers gelingen, der bekanntlich ausser Aluminium auch Beryllium und Zirconium isolierte.

Das Aluminium, wie Wöhler es im Jahre 1827 erhielt, stellte ein weissgraues Pulver dar mit allen jenen physikalischen Eigenschaften, die den Metallen zukommen; erst im Jahre 1845 gelang es ihm, das Aluminium in Form dehnbarer Kügelchen zu gewinnen, so dass er daran dessen hauptsächlichste physikalische und chemische Eigenschaften bestimmen konnte. Man war indessen damals noch weit davon entfernt, das Aluminium für ein gewöhnliches Metall zu halten.

Diese Folgerung, das Resultat einer eingehenden Studie über das Aluminium, das vorerst in vollkommen reinem Zustand erhalten werden musste, blieb Henry Sainte Claire Deville[2]) vorbehalten (1854).

Von Deville stammt auch das erste Verfahren zur Gewinnung von Aluminium unter Anwendung von Natriummetall, eine Methode, die für eine grosse Zahl späterer Patente vorbildlich wurde.

a) Verfahren, die auf der Reduktion mit Natrium beruhen.

Verfahren von Henry Sainte Claire Deville. Der erste erfolgreiche Schritt Devilles bestand darin, dass er Kalium durch Natrium ersetzte; bis dahin war nach Wöhlers Beispiel ausschliesslich Kalium als Reduktionsmittel angewendet worden. Als Aluminiumsalz behielt Deville nach wie vor Aluminiumchlorid bei.

Dank der Arbeiten von Brünner, Mitscherlich, Donny und Mareska über die Darstellung von Kalium und Natrium konnte sich Deville ohne Schwierigkeit beträchtliche Mengen Natrium verschaffen und konnte somit grosse Quantitäten Aluminiumchlorid reduzieren. Diesem Umstande hauptsächlich verdankte er den Erfolg seiner Untersuchungen.

1) Overs. o. d. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1824—1825.

2) Annales de chimie et physique, XLIX, 1854 und St. Claire Deville, de l'Aluminium, Paris, 1855.

Indessen begegnete die industrielle Darstellung von Aluminium noch anderen Schwierigkeiten. Abgesehen davon, dass sie die schnelle und wohlfeile Erzeugung grosser Massen Natrium erforderte, mussten Hand in Hand mit der Aluminiumfabrikation noch zwei andere Industrien geschaffen werden: die Gewinnung und Reinigung von Thonerde, und die Umwandlung des Aluminiumoxyds in wasserfreies Chlorid; diesen beiden Verfahren schloss sich dann die Reduktion des Chlorids durch Alkalimetall an.

Wir dürfen nicht hinzuzufügen vergessen, dass zur Zeit der oben erwähnten Untersuchungen Devilles ein aluminiumreiches Mineral, der Kryolith (Aluminium-Natrium-Doppelfluorid), in Grönland entdeckt worden war. Deville verwendete dieses Salz als Flussmittel, indem er es in verschiedenen Mengenverhältnissen dem wasserfreien Aluminiumchlorid zusetzte, und fand, dass die chemische Reaktion bei Gegenwart von Kryolith leichter von statten gehe.

Die Arbeiten Devilles wurden in der Sorbonne im Jahre 1854 begonnen. Die ersten industriellen Versuche wurden in der Anlage von Rousseau in „la Glacière" ausgeführt und wurden später in Nanterre unter der Leitung Morris' fortgesetzt.

Bis in unsere Zeit wurde nach Devilles Verfahren in Salindres gearbeitet, wo im Mittel jährlich 2000 kg Aluminium erzeugt wurden. Dennoch sank der Verkaufspreis kaum unter 100 frc. pro Kilogramm Metall.

Verfahren von Rose. Im Jahre 1856 gründeten die Brüder Tessier in Amfreville nächst Rouen eine Fabrik, in der Aluminium nach einem Verfahren dargestellt wurde, das von Rose[1]) empfohlen worden war, und das ausschliesslich auf der Reduktion von Kryolith beruhte, eine Methode, die von Dr. Percy im Jahre 1855, also ein Jahr nach den Untersuchungen Devilles gefunden wurde. Die Brüder Tessier hatten, wie des historischen Interesses halber hinzugefügt werden soll, vor der Errichtung ihrer Fabrik die Frage der Aluminiumdarstellung gerade im Laboratorium H. St. Cl. Devilles studiert.

Verfahren von Castner und Netto. Diese Verfahren beruhen auf demselben Prinzipe wie das Devillesche, bedeuten aber trotzdem in industrieller Hinsicht einen wesentlichen Fortschritt gegenüber letzterem, indem der Preis des Aluminiums, dargestellt nach dem neuen Verfahren, unter 20 frc. pro Kilogramm sank.

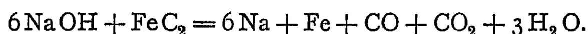
---

1) Poggendorffs Annalen **XCVI**, 1855.

Verfahren von Castner[1]. Dieses Verfahren, welches von der Aluminium Company limited in Oldbury Birmingham während einiger Jahre — um 1889 — ausgebeutet wurde, weist hauptsächlich nach zwei Richtungen wesentliche Verbesserungen auf: 1. durch die Darstellung des Natriums mit Hilfe von Ätznatron bei niedriger Temperatur, und 2. durch die Darstellung von Aluminium-Natrium-Doppelchlorid.

Darstellung von Natrium. Castner gewinnt Natrium durch Reduktion von Ätznatron mit Hilfe eines künstlichen Eisencarbids bei einer Temperatur, die 1000^0 nicht überschreitet, die also bedeutend niedriger liegt als die von Deville erreichte. Letzterer bediente sich hierbei der klassischen Methode der Reduktion von Soda durch Kohle.

Die Zusammensetzung des angewendeten Eisencarbides entsprach der Formel FeC_2; 7 bis 8 kg Carbid wurden mit 12 kg Ätznatron gemischt und gaben als Reaktionsprodukt 2 kg Natrium, nach der Gleichung



$$6NaOH + FeC_2 = 6Na + Fe + CO + CO_2 + 3H_2O.$$

Das Eisen spielt in diesem Prozesse also nur die Rolle eines Zwischenkörpers.

Darstellung von Aluminium-Natrium-Doppelchlorid. Der Schwerpunkt dieses Verfahrens liegt in der regelmässigen Zufuhr von Chlorgas. Das Chlor, nach dem Weldon-Prozesse erzeugt, wird zunächst in Bleigasometern gesammelt und hierauf über eine Mischung von Thonerde, Kohle und Kochsalz geleitet, die sich in horizontalen Retorten von 3,6 m Länge befindet; die Retorte wird durch Gasolingas geheizt. Die aluminiumhältige Mischung wird im Apparate selbst vor der Behandlung mit Chlor entwässert und das entstehende Aluminium-Natrium-Chlorid nach Massgabe seiner Bildung in Räumen aus Ziegelmauerwerk kondensiert.

Wie rein auch das angewendete Ausgangsmaterial sein mag, das auf die geschilderte Weise dargestellte Chlorid schliesst immer noch beträchtliche Mengen von Eisen ein; und da das Gewicht des Chlorids ungefähr zehnmal grösser sein soll als das des gewonnenen Aluminiums, so folgt daraus, dass das auf diesem Wege erhaltene Metall allzu eisenhältig wäre, würde man das Doppelchlorid nicht vor der Zerlegung durch Natrium einer speziellen Reinigung unterziehen. Diese besteht darin, dass es mit einer kleinen Menge Aluminium- und Natriumpulver geschmolzen wird. Der Gehalt an Eisen, der manchmal ursprünglich 1 % beträgt, sinkt durch diese Behandlung auf 0,1 % herab.

---

1) Vergl. L'Aluminium, fabrication et emploi, von Adolphe Minet. S. 127—137.

Eine andere Methode zur Reinigung des Doppelchlorids beruht auf dessen elektrolytischer Behandlung, die gleichfalls von Castner vorgeschlagen wurde.

Reduktion des Aluminiumchlorids. Das Chlorid wird mit Kryolith im Verhältnisse 2:1 versetzt, mit kleinen Stücken Natrium gemengt und das ganze in einem rotierenden Cylinder gemischt, den man in einen zuvor auf die Reaktionstemperatur erhitzten Flammofen einbringt. Die Beschickung besteht gewöhnlich aus 550 kg Doppelchlorid, 150 kg Kryolith und 150 kg Natrium. Die Menge Aluminium, die durch eine einzelne Operation erhalten wird, beläuft sich auf ca. 60 kg.

Verfahren von Netto[1]. Dieses Verfahren wurde von der Alliance Aluminium Company in Wallsand bei Newcastle ausgebeutet, und zwar zu gleicher Zeit wie das Verfahren von Castner. Nettos Methode ist eine Modifikation der alten Kryolithprozesse, wie sie zuerst von Deville vorgeschlagen und von Rose und Percy im Jahre 1885 in die Industrie eingeführt wurden. Sie beruht auf der Reduktion des Kryoliths durch Natrium und zerfällt in drei wichtige Abschnitte: 1. Darstellung von Natrium; 2. Darstellung von Kryolith; 3. Behandlung des Kryoliths mit Natrium.

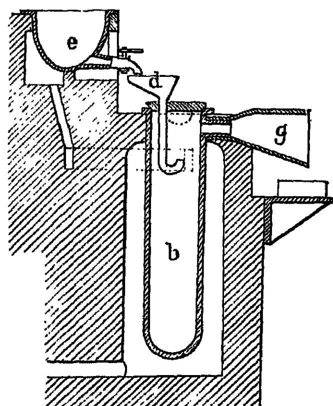


Fig. 1.

Darstellung des Natriums. Netto gewinnt das Natrium angeblich auf sehr ökonomische Weise, indem er glühende Koks auf Ätznatron einwirken lässt. Sein Apparat (Fig. 1) besteht aus einer gusseisernen Retorte *b*, die mit Koks und Holzkohle gefüllt und zur Rotglut gebracht wird. Im oberen Teile wird mit Hilfe des Trichters *d* das Ätznatron eingeführt, das im Behälter *e* geschmolzen wird. Indem das Ätznatron tropfenweise auf die glühende Kohle fällt, zersetzt es sich fast augenblicklich. Im Kondensator *g* wird der sich entwickelnde Natriumdampf kondensiert.

Für 100 kg Natrium sind an Ausgangsmaterial nötig: 1000 kg NaOH, 120 kg Gussstücke, 1200 kg Brennmaterial, gerechnet als Koks, und 150 kg Kohle als Reduktionsmittel.

1) Vergl. A. Minet, L'Aluminium. 132—137.

Darstellung des Kryoliths. Netto benützt für dessen Darstellung die Schlacke, die von der Behandlung des Kryoliths mit Natrium herrührt, und die im wesentlichen aus Fluornatrium besteht.

Mischt man Fluornatrium mit Aluminiumsulfat und erhitzt das Gemenge zum Schmelzen, so geht folgende Reaktion vor sich:

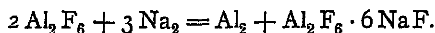


$$12\,NaF + Al_2(SO_4)_3 = Al_2F_6 \cdot 6\,NaF + 3\,Na_2SO_4;$$

das Natriumsulfat, das sich gleichzeitig mit dem Kryolith bildet, wird von demselben nach vorhergehender Abkühlung einfach durch Auslaugen getrennt.

Behandlung des Kryoliths mit Natrium. Für das Gelingen dieses Prozesses ist es eine der wesentlichsten Bedingungen, das Alkalimetall möglichst schnell auf Kryolith einwirken zu lassen, um allzu grosse Verluste von Natrium infolge Verdampfung zu vermeiden, und um einen zu starken Angriff auf die Chamotteziegeln und auf die natürliche und künstliche Fluoride stets begleitenden Silikate zu verhindern. Durch eine Fülle sehr vollkommener Einrichtungen gelang es Netto in der That, den Reaktionsverlauf wesentlich zu beschleunigen. Jede Beschickung giebt eine Ausbeute von etwa 5 kg Aluminium.

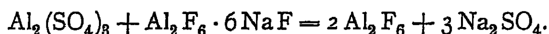
Verfahren von Grabau.[1]) Um die lästige Verwendung der Fluoride zu vermeiden, erhitzt Grabau getrennt Natrium und Aluminiumfluorid, das er selbst darstellt, und lässt beide Substanzen aufeinander einwirken, das Aluminiumfluorid gepulvert, das Natrium in Form kleiner Würfel oder Cylinder. Hierbei spielt sich unter heftiger Wärmeentwicklung folgende Reaktion ab:



$$2\,Al_2F_6 + 3\,Na_2 = Al_2 + Al_2F_6 \cdot 6\,NaF.$$

Nach dem Abkühlen der Masse findet sich das Aluminium als Regulus am Boden des Tiegels, bedeckt mit einer Schlacke von Kryolith, der während der Reaktion zum Schmelzen kommt.

Darstellung des Aluminiumfluorids. Aluminiumsulfat und Kryolith werden in äquivalenten Verhältnissen gemischt; in der Hitze geht folgende Reaktion vor sich:



$$Al_2(SO_4)_3 + Al_2F_6 \cdot 6\,NaF = 2\,Al_2F_6 + 3\,Na_2SO_4.$$

Das Aluminiumfluorid wird, da es in Wasser unlöslich ist, von Natriumsulfat durch Filtration getrennt.

Darstellung des Natriums. Grabau erhält Natrium durch Elektrolyse geschmolzenen Natriumchlorids. Neu an seinem Verfahren ist hauptsächlich die Form des elektrolytischen Apparates (Fig. 2).

---

1) D. R. P. 47031.

Den wesentlichen Teil desselben bildet die doppelwandige Porzellanglocke *BB*, welche die negative Eisenelektrode *n* umschliesst. Der Strom tritt durch die Kohlenanoden *CC* ein, durchfliesst den Elektrolyten (geschmolzenes Chlornatrium) sowohl ausserhalb als innerhalb der Polzelle *BB*, und tritt bei *n* aus. Das Chlor entweicht bei *d*. Das Natrium steigt, da es leichter ist als sein geschmolzenes Chlorid, im Innern der Glocke

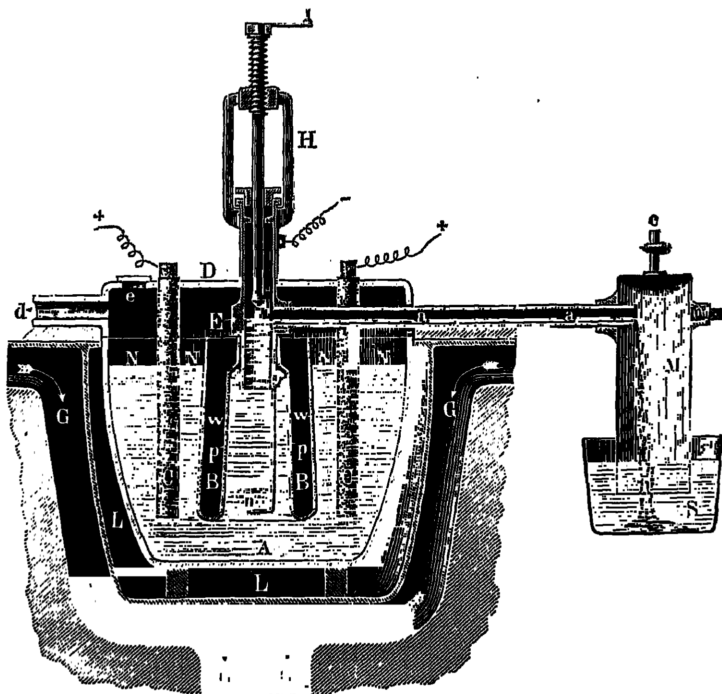


Fig. 2.

empor und fliesst durch das Rohr *a* ab, von wo es in den Kondensator *M* geleitet wird, der mit Stickstoff oder Wasserstoff gefüllt ist und in ein mit Petroleum beschicktes Reservoir *S* taucht. Der Bohrer *H* bezweckt, eventuelle Verstopfungen, die sich im röhrenförmigen Teile *E* der negativen Elektrode ansammeln könnten, zu beseitigen. Ausser dem genannten Verfahren existieren bekanntlich noch andere Prozesse[1]) zur elektrolytischen Gewinnung von Natrium, so die Verfahren von Castner (1890), Minet (1890), Borchers[2]) (1893), Becker (1900).

1) Vergl. A. Minet, Traité théorique et pratique d'électro-metallurgie. S. 415 ff.

2) Borchers, Alkalimetalle, in Zeitschrift für angewandte Chemie, 1893.

Verfahren von Frismuth. Aluminium-Natrium-Doppelchlorid wird in Retorten bei Gegenwart von Kochsalz im Chlorstrom verflüchtigt; auf das dampfförmige Chlorid wird in einem passenden Recipienten Natriumdampf einwirken gelassen, der in eigenen Retorten aus einem zur Rotglut erhitzten Gemenge von Soda und Kohle gebildet wird.

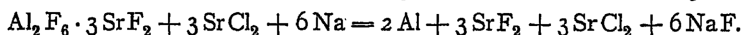
Verfahren von Webster. Dieses beruht auf demselben Prinzipe wie der Prozess Devilles. Ausgangsmaterial ist Alaun, aus welchem das Aluminiumchlorid dargestellt wird. Auf diese Weise werden die beiden hauptsächlichsten Verunreinigungen des Aluminiums, nämlich dessen Gehalt an Eisen und Silicium, vermieden.

Websters Verfahren wurde von der Aluminium Crown Metal Co. in Holyhead bei Birmingham ausgebeutet.

Verfahren von White und Thomson. Dasselbe arbeitet ähnlich wie das Rosesche. Drei Teile Natrium und vier Teile gepulverter, auf 100° erhitzter Kryolith werden auf einem Sandbade gemengt, gründlich durchgerührt und abkühlen gelassen.

Hierauf werden vier Teile Aluminiumchlorid zugesetzt und das ganze in einen zur Rotglut erhitzten Flammofen gebracht, worauf die Reduktion alsbald beginnt.

Verfahren von Feldmann (Linden vor Hannover). Ein Gemenge von Aluminium-Strontium-Doppelfluorid, Strontiumchlorid und Natrium wird zum Schmelzen erhitzt, wobei folgende Reaktion vor sich geht:



$$Al_2F_6 \cdot 3\,SrF_2 + 3\,SrCl_2 + 6\,Na = 2\,Al + 3\,SrF_2 + 3\,SrCl_2 + 6\,NaF.$$

Das Strontiumfluorid kann, da es in Wasser unlöslich ist, durch Auswaschen von den übrigen Bestandteilen getrennt werden, und dient so, in den Prozess zurückkehrend, wieder zur Darstellung weiterer Mengen des Doppelfluorids.

b) Verfahren mit Ausschluss von Natrium.

In diesem Abschnitte sollen jene Methoden besprochen werden, welche die Reduktion zu Aluminium ohne Beihilfe eines Alkalimetalles bewerkstelligen.

Abgesehen von dem Verfahren von Beketoff (1865), der als Reduktionsmittel Magnesium vorschlägt, sind hier zu erwähnen:

Verfahren von Reillon, Montagne und Bougerel. Dieses beruht auf einer Reaktion, deren Richtigkeit nicht erwiesen ist: Gewinnung von Aluminium durch Erhitzung einer Mischung von Thonerde, Kohle und Schwefelkohlenstoff, auf welche man einen Kohlenwasserstoff einwirken lässt.

Verfahren von Baldwin (Chicago). Dieses gründet sich auf eine wenig definierte Reaktion, die meines Erachtens gar nicht verwirklicht werden kann: Bauxit, gepulverte Kohle und Kochsalz sollen unter Einwirkung von Wärme so aufeinander reagieren, dass sich eine Aluminium-Natrium-Verbindung bildet. Die erhaltene Legierung soll mit einer weiteren Menge Natriumchlorid geschmolzen und so das Aluminium vom Alkalimetall getrennt werden.

Verfahren von Faurie. Ein Gemenge von Schwefel, Kohle und Thonerde wird zur Rotglut erhitzt. Zunächst soll sich Aluminiumsulfid und Schwefelkohlenstoff bilden, und erst bei Weissglut Aluminium.

Verfahren von Stephen und Sanderson. Die Einzelheiten dieses Verfahrens sind nicht genau bekannt. Einerseits wird gasförmige Flusssäure auf ein zur Rotglut erhitztes Gemenge von Alaun und Schmirgel solange einwirken gelassen, bis die ganze Masse teigförmig wird. Aus der Schmelze sollen sich dann eisenhaltige Aluminiumkörner absetzen, die sich durch verdünnte Schwefelsäure vom Eisengehalt reinigen lassen. Will man eine Legierung von Aluminium und Eisen erhalten, so setzt man der Schmelze Hämatit zu.

Andererseits soll als Reduktionsmittel auch Zink zur Anwendung kommen, das, dampfförmig in Überschuss auf weissglühendes Aluminiumchlorid einwirkend, dasselbe angeblich reduziert. Es soll sich hierbei ein mit Zink verunreinigter Bodensatz bilden, der durch Erhitzen auf 1100° vom Zink befreit werden kann.

Verfahren von Pearson und Pratt. Nach dem Vorschlage dieser Ingenieure werden Eisen-Aluminium-Legierungen in Hoch- oder Kupolöfen direkt aus Aluminiumerzen gewonnen. Letztere werden zu diesem Zwecke mit möglichst thonreichen Eisenerzen und mit Fluorcalcium (Flussspat) — an Stelle gewöhnlichen Kalks — versetzt, worauf das Gemenge in Hochöfen eingetragen wird.

Will man Aluminiumstahl erzeugen, so müssen die Ausgangsmaterialien schwefel- und phosphorfrei sein. Die aluminiumhältige Schmelze wird dann nach dem Bessemer-Prozesse wie gewöhnlich behandelt.

Der Kalk kann auch sehr wohl gänzlich durch Flussspat vertreten werden; bei einem Ersatz bis zu 25% erhält man noch befriedigende Resultate. So lässt sich beispielsweise bei den Erzen von Staffordshire, die im wesentlichen Eisenoxydul und Thonerde enthalten, eine Beschickung folgender Zusammensetzung anwenden: 40 Teile thonige Erze, 11 Teile Kalk, 4 Teile Flussspat und 60 Teile Kohle bei Einblasen von heissem Wind und ebensoviel Koks bei kaltem Wind.

Verfahren von Stéfanite. Dieses Patent ist dem eben beschriebenen ganz ähnlich und hat speziell in Deutschland Anwendung gefunden. Es besteht im wesentlichen darin, dass einer gewöhnlichen Hochofenfüllung Schmirgel oder Alaun in Pulver- oder Briquettform zugesetzt wird. Man soll so zu einer aluminiumhältigen Schmelze gelangen, die, im Puddelofen weiter behandelt, ein Metall giebt, das sich gleich dem Stahle härten lässt und nach Angabe der Patentschrift viel widerstandsfähiger sein soll als Eisen.

Weitere Verfahren. Wir führen der Vollständigkeit halber in folgender Tabelle noch einige Prozesse an, wiewohl dieselben kaum jemals thatsächlich zur Ausführung gelangt sind.

Verfahren	Vorgeschlagenes Reduktionsmittel
Knowles und Corbelli	Cyangas
Gerhard und Fleury	Kohlenwasserstoff
Morris und Chapelle	Kohlenstoff
Morris	Kohlensäure
Lautherborn und Nieverth	Eisen
Calvet und Johnson Beuson	Kupfer
Dulls, Basset und Seymour	Zink
Wilde	Blei
Weldon	Mangan

Ausgangsmaterial war bei allen diesen Versuchen entweder das Oxyd oder das Chlorid oder Fluorid des Aluminiums. Es muss hervorgehoben werden, dass alle diese Reduktionen ohne Zuhilfenahme der Elektricität versucht wurden. Wenn sie daher, wie bereits betont, bis heute resultatlos verliefen, so ist doch nicht ausgeschlossen, dass, sofern man sich hierbei des elektrischen Stromes bediente, das eine oder andere Verfahren wenigstens zu Legierungen des Aluminiums führen könnte.

B. Elektrochemische Methoden zur Gewinnung des Aluminiums.

Die Verfahren zur Gewinnung des Aluminiums mit Hilfe des elektrischen Stromes zerfallen, wie überhaupt alle elektrometallurgischen Methoden, in zwei Gruppen: in die elektrothermischen und elektrolytischen; diesen lassen sich jene anreihen, bei denen beide Funktionen des elektrischen Stromes gleichzeitig thätig sind, und die man kombinierte Verfahren nennen kann.

Elektrothermische Verfahren. Elektrothermische Verfahren sind solche, bei denen der Strom bloss die Rolle des Heizkörpers spielt, gleich-

giltig, ob hierbei die Kalorien vom elektrischen Lichtbogen oder von einem stromdurchflossenen Widerstande geliefert werden.

Im ersten Falle liegt die elektromotorische Kraft nahe der des gewöhnlichen Lichtbogens, beträgt also etwa 30 bis 35 Volt; im zweiten Falle hängt die Spannung von den jeweiligen Umständen ab. Der stromdurchflossene Widerstand kann nun entweder unabhängig von den Reaktionskörpern sein — und dann haben wir es mit einem reinen elektrothermischen Prozesse zu thun — oder die Reaktionskörper sind es selbst, die den Widerstand bilden, und dann kann unter Umständen der elektrothermische Prozess von einem elektrolytischen begleitet sein (kombiniertes Verfahren).

Bei reinen elektrothermischen Vorgängen kann sowohl Gleichstrom als Wechselstrom zur Anwendung kommen.

Die bei Stromdurchgang entwickelte Wärmemenge Q berechnet sich nach der Formel:

$$Q = kEJt \text{ Cal.}$$

E bedeutet die Potentialdifferenz in Volt zwischen Ein- und Austrittsstelle des Stromes, wobei nur jenes Gebiet in Betracht kommt, das vermöge seines geringen Leitvermögens Stromwärme liefert; J ist die Stromstärke in Ampère, t die Zeit, ausgedrückt in Sekunden; k ist ein Proportionalitätsfaktor, dem in Hinblick auf die gewählten Einheiten der Wert 0,24 zukommt. Wir haben also die Beziehung:

$$Q = 0{,}24\, EJt \text{ Cal.}$$

Die Stromdichte (d. i. die Stromstärke pro cm^2) beträgt im allgemeinen 10 Amp.

Elektrolytische Verfahren. Der Strom wirkt hier auf doppelte Art. Er entwickelt einerseits beim Durchgange durch den Elektrolyten Wärme, andererseits verursacht er dessen elektrolytische Zersetzung. Der Elektrolyt befindet sich dabei im flüssigen Zustande, sei es als Schmelze, sei es als Lösung. Selbstverständlich kann in diesem Falle nur Gleichstrom zur Anwendung gelangen.

Das Gewicht der bei der Elektrolyse ausgeschiedenen Stoffe ist proportional der Strommenge oder, bei gegebener Zeit, proportional der Stromstärke J (Faradaysches Gesetz). Die elektromotorische Kraft, die bei löslichen Anoden nur wenige Zehntel Volt beträgt, wobei sich der elektrolytische Prozess lediglich auf den Transport des betreffenden Elementes von einer Elektrode zur anderen beschränkt, übersteigt bei unlöslichen Anoden, also im Falle eigentlicher elektrolytischer Zersetzung, nur ausnahmsweise 5—6 Volt.

Die Wahl der Stromdichte an der Kathode richtet sich nach der speziellen Art der Elektrolyse, nach der Natur des abgeschiedenen Metalles und wohl auch nach der Temperatur. Bei wässrigen Lösungen schwankt die Dichte zwischen 0,001 und 0,01—0,02 Amp., bei Schmelzflüssen zwischen 0,5 und 1 Amp.

Stromarbeit. Dieselbe ist gegeben durch die Formel:

$$Q = 0{,}24\, EJt \text{ Cal.},$$

worin die Faktoren E, J und t dieselbe Bedeutung haben wie vorhin.

Ein Teil der Arbeit wird in Wärme umgesetzt; sei Q_1 dieser Anteil, so haben wir:

$$Q_1 = 0{,}24\, RJ^2t \text{ Cal.}$$

R ist der (Ohmsche) Widerstand des Elektrolyten.

Der Rest Q_2 ist äquivalent dem Arbeitsverbrauche des bei der Elektrolyse sich abspielenden chemischen Vorganges. Es gilt die Beziehung:

$$Q_2 = 0{,}24\, eJt \text{ Cal.},$$

wenn wir mit e die gegenelektromotorische Kraft der Zersetzung bezeichnen.

Wir haben also:

$$Q = Q_1 + Q_2,$$

oder

$$0{,}24\, EJt = 0{,}24\, RJ^2t + 0{,}24\, eJt.$$

Kürzen wir beiderseits, so erhalten wir:

$$E = e + RJ,$$

eine Beziehung, welche die Hauptformel darstellt für sämtliche elektrochemische Prozesse.

Kombinierte Verfahren. Hierher gehören alle Reaktionen, bei denen ein elektrothermisches Phänomen von einem elektrolytischen begleitet ist und umgekehrt. Nehmen wir beispielsweise an, dass der Lichtbogen als Wärmequelle diene; die Elektroden seien zu Beginn des Prozesses unabhängig von den Reaktionsstoffen, die elektromotorische Kraft sei ungefähr 35 Volt. Sobald die Beschickung infolge der Erhitzung schmilzt, durch Nachfüllung ihr Volum vergrössert und so mit den Elektroden in Berührung tritt, kann die elektromotorische Kraft auf etwa 20 Volt oder noch tiefer sinken, und der Lichtbogen verlöscht. Das elektrothermische Phänomen bleibt zwar immer noch vorherrschend, wie dies auch die in der Nähe der Elektrodenoberfläche auftretenden Wärmewirkungen beweisen, daneben spielt sich aber ein mehr oder minder deutlicher elektrolytischer Vorgang ab, der bei Wechselstrom die Ausbeute erniedrigt, bei Gleichstrom erhöht. Gleichzeitig sinkt allmählich die Stromdichte, die bei rein elektrothermischem Vorgange 5—10 Amp. beträgt. Haben wir Gleichstrom, so hören alsbald die Wärmeerscheinungen gänzlich auf, die Potentialdifferenz

und die Stromdichte nähern sich den Werten, wie sie im allgemeinen bei Elektrolysen geschmolzener Salze beobachtet werden, kurz, die elektrolytische Wirkung des Stromes überwiegt über die elektrothermische, die schliesslich auch vollkommen verschwinden kann.

a) Elektrothermische Verfahren.

Thonerde ($Al_2 O_3$) wird durch Kohle oder durch ein Metall mit oder ohne Zusatz eines Flussmittels reduziert.

Das auf diesem Wege dargestellte Aluminium ist nicht rein, sondern bildet je nach der Arbeitsmethode eine Legierung (Cowles, Héroult) oder ein Carbid (Moissan).

Verfahren von Moukton. Die Anwendung des elektrischen Stromes zur Reduktion von Thonerde durch Kohle wurde zum erstenmale im Jahre 1862 von Moukton[1]) vorgeschlagen. Nach seinem Patente soll der elektrische Strom durch eine mit Kohle und Thonerde beschickte Reduktionskammer geleitet und so die Mischung auf die zur Reduktion erforderliche Temperatur gebracht werden. Mit Recht hebt jedoch Borchers hervor, dass das genannte Verfahren, selbst wenn Moukton industriell verwertbares Metall hätte erzeugen können, nicht rentabel gewesen wäre, denn erst lange nach der Erfindung der dynamoelektrischen Maschine (1872) wurde es möglich, elektrische Energie wohlfeil zu erhalten. Davon abgesehen, hätte jedoch Moukton nach seinem Patente bloss ein ganz und gar gebrauchsunfähiges Aluminium-Carbid darstellen können und keineswegs ein den Ansprüchen der Industrie genügendes Metall.

Verfahren von Cowles. Erst nach geraumer Zeit, während welcher die Anwendung der Elektricität für die Metallurgie ganz in Vergessenheit geraten zu sein schien, traten (1884) die Brüder Cowles mit einem Verfahren hervor, das, wenn auch nicht reines Aluminium, so doch wenigstens Legierungen bis zu einem Aluminiumgehalte von 20 % lieferte.

Das charakteristische Merkmal dieser Cowles'schen Erfindung ist die Anwendung einer Apparaten-Type, die als elektrischer Ofen bezeichnet wird, und die mit Recht als der erste gewaltige Fortschritt in der Elektrometallurgie gilt.

Elektrische Öfen. Wohl gab es schon vor Cowles Apparate, die zur Gruppe elektrischer Öfen gezählt werden können, doch waren sie alle einer technischen Anwendung nicht fähig, so die Öfen von

1) Engl. Pat. Nr. 264 von 1862.

Depretz[1]) (1849), Johnson[2]) (1853) und Pichou[3]) (1853). Und auch die Arbeiten von Berthelot (1862), Siemens[4]) (1879) und Louis Clerc[5]) (1880) überschritten nicht die Grenzen von Laboratoriumsversuchen.

Wenn nun aber auch die Brüder Cowles zum erstenmale einen praktischen Ofen konstruierten, in welchem beträchtliche Mengen elektrischer Energie umgesetzt wurden, das Verdienst, diesen Apparat wesentlich vervollkommnet und eine grosse Zahl seither mehrfach wiederkehrender Konstruktionen vorhergesehen zu haben, gebührt dem Chemiker Héroult und jenen Männern, die reines Aluminium darstellen lehrten.

Die Cowles'schen Öfen. Eugen und Alfred Cowles bauten mehrere Öfen, die speziell elektrothermischen Zwecken dienten, d. h. in denen die

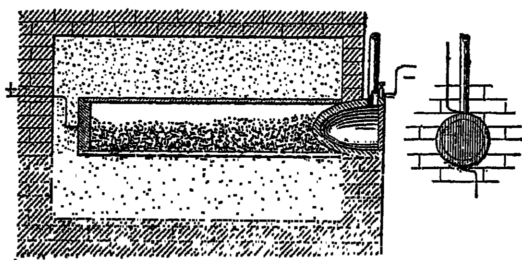


Fig. 3.

Reduktion von Metalloxyden auf chemischem Wege unter Mitwirkung der Stromwärme durchgeführt wurde.

Erste Type. Dieselbe (Fig. 3) ist Gegenstand eines Patentes vom Jahre 1885.

Das Material, mit welchem der Ofen beschickt werden soll, wird in zerkleinerter Form, gemischt mit feinkörniger Retortenkohle, eingebracht, und wird durch die bei Stromdurchgang entwickelte Wärme zur Weissglut erhitzt. Der Ofen war ursprünglich für Reduktion von Zinkerzen bestimmt, wurde in der Folge jedoch auch für andere Erze verwendet, insbesondere zur Gewinnung von Aluminium, Magnesium, Bor u. s. w. Der Ofen wird von einer cylinderförmigen Retorte gebildet, die aus Kieselerde oder einem anderen stromisolierenden Materiale besteht. Sie ist von gekörnter Holzkohle oder sonst einem schlechten Wärmeleiter umgeben,

---

1) Compt. rend. de l'académie des sciences, 17. Dez. 1849.
2) Engl. Pat. Nr. 700 von 1853.
3) Nach Andreoli, Industrie 1893.
4) Engl. Pat. Nr. 2110 von 1879.
5) Elektrotechn. Zeitschr. 1880.

und wird an dem einen Ende von einer Kohlenplatte abgeschlossen, die als positive Elektrode dient, an dem anderen Ende von einem Graphittiegel, der die negative Elektrode darstellt. Letzterer war ursprünglich auch als Kondensationsraum für die Zinkdämpfe bestimmt.

Zweite Type (patentiert im Jahre 1886). Dieser Ofen (Fig. 4), der auf demselben Prinzipe beruht wie der vorhergehende, hat die Gestalt eines parallelipipedischen Kastens aus Mauerwerk. Die beiden stabförmigen Kohlenelektroden werden direkt in das Reaktionsgemisch eingeführt, das auf einer Unterlage aus isolierenden Materialien aufruht. Zu Beginn der Operation werden die Elektroden einander bis zur gegenseitigen Berührung genähert; die den Elektrodenenden benachbarten Zonen der Ofenbeschickung kommen alsbald zur Weissglut, worauf die

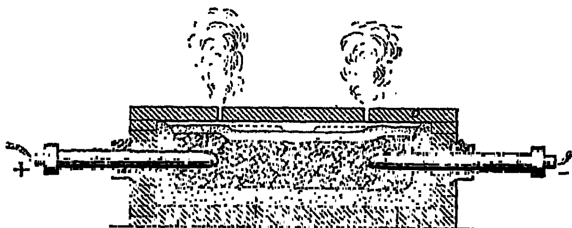


Fig. 4.

Kohlen wieder langsam voneinander entfernt werden bis zu der aus der Zeichnung ersichtlichen Distanz. Nach Stromschluss, unmittelbar nach der Trennung der Elektroden, beträgt ihre gegenseitige Entfernung etwa 25 mm; ihr Abstand wächst bis 1,2 m am Schlusse der Operation.

Dritte Type. Dieser Ofen, der, gleich dem vorhergehenden, im Jahre 1886 patentiert wurde, ist von allen Cowles'schen Apparaten der am besten erprobte; er hat eine sehr weitgehende technische Anwendung gefunden.

Der Ofen (Fig. 5 und 6), dessen Wände aus Chamottesteinen gebildet werden, hat durchschnittlich eine Höhe von 0,66 m; die Breitseite beträgt 1,68 m, die Schmalseite 0,51 m. Am unteren Rande einer der Stirnflächen ist eine Öffnung zur Entleerung des Ofeninhaltes angebracht (vergl. Fig. 6). In die beiden Seitenwände sind zwei Gusseisenrohre eingesetzt, die eine Längsverschiebung der als Elektroden dienenden Kohlenstäbe gestatten. Jede Elektrode besteht aus neun solchen Kohlenstäben von etwa 6 cm Stärke und 80—97 cm Länge. Sie sind, je nach der Legierung, die dargestellt werden soll, von einer Eisen- oder Kupferstange gehalten; letztere ist mit einer Schraubenmutter versehen, in welche

eine Schraube eingreift, mittels der die Elektroden in dem Gusseisenrohre verschoben werden können.

Die ersten technischen Versuche mit diesem Ofen wurden in Cleveland bei einer verfügbaren Spannung von 50 Volt und einer Stromstärke

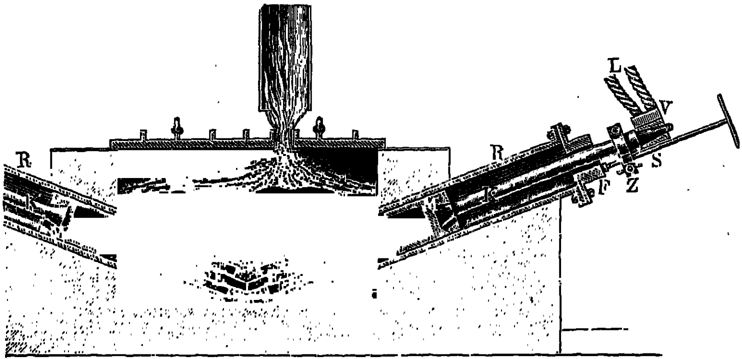


Fig. 5.

von 1500 Amp. ausgeführt. Die Kraft (100 elektr. HP) wurde von einer Dampfmaschine geliefert.

Zunächst sollte reines Aluminium dargestellt werden, und versuchte man zu diesem Zwecke, die Reduktion der Thonerde durch Kohle zu bewerkstelligen, doch blieben diese Bemühungen erfolglos. Aussichtsreicher gestalteten sich die Verhältnisse, als an Stelle der Kohle ein Metall, Eisen oder Kupfer, trat und man so unschwer zu den Eisen- und Kupferlegierungen des Aluminiums gelangte.

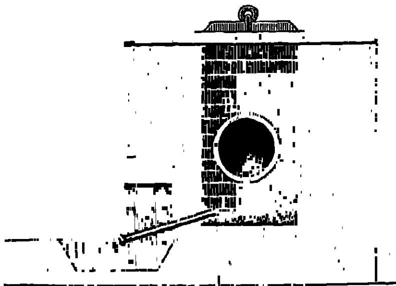


Fig. 6.

Später richteten die Brüder Cowles eine Fabrik in Lockport ein, wo eine Wasserkraft zur Verfügung stand, die einen Strom von 3000 Amp. und 50 Volt (200 Pferde) zu liefern vermochte. Auch in Milton wurde eine Fabrik in Betrieb gesetzt, die nach dem genannten Verfahren arbeitete und sich als Generators einer 400pferdigen Dynamomaschine bediente, die bei 60 Volt Spannung einen Strom von 5000 Amp. gab.

Als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von Ferro-Aluminium dient eine Mischung von Bauxit, Eisenspänen und Kohlenklein. Für die Darstellung von Kupfer-Aluminium ist der Bauxit, da er zu eisenreich

ist, ungeeignet. Man nimmt Schmirgel oder Korunt. Ausserdem tritt selbstverständlich an Stelle der Eisenspäne Kupfermetall. Der Gehalt an Aluminium variiert zwischen 5 und 20% im Ferro-, und zwischen 18 und 30% im Kupfer-Aluminium.

Die Kosten der elektrischen Energie per kg fertigen Aluminiums waren in Lockport äquivalent dem Preise von 77 Pferdekraftstunden, d. h. eine Pferdekraftstunde lieferte 13 g reines Aluminium oder 65 g 20%ige Legierung. In Milton dagegen waren zur Gewinnung eines Kilogrammes Aluminium rund 40 Pferdekraftstunden nötig, entsprechend einer Produktion von 25 g reinen Aluminiums oder 125 g 20%iger Legierung pro Pferdekraftstunde.

Vierte Type (Fig. 7). Dieselbe hat grosse Ähnlichkeit mit dem Ofen von Johnson aus dem Jahre 1853; der Vollständigkeit halber sei sie hier erwähnt. Die Details sind aus Fig. 7 ersichtlich.

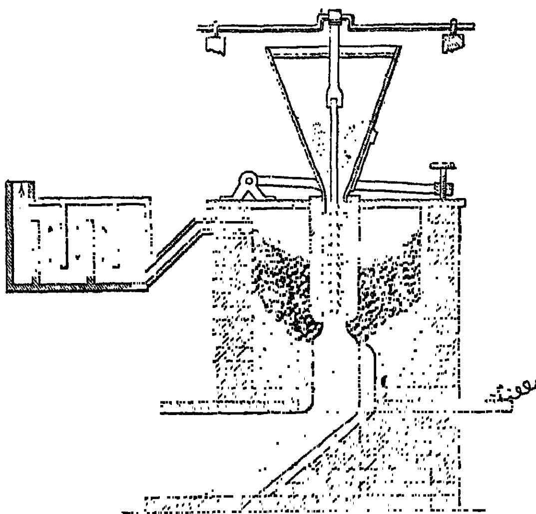


Fig. 7.

Verfahren von Héroult. Die Versuche Héroults, die aus dem Jahre 1886 datieren und die noch immer nicht abgeschlossen sind, berühren nahezu alle Gebiete der Elektrometallurgie: die elektrothermische Darstellung von Aluminiumlegierungen, von Silicium und seinen Verbindungen, von Calciumcarbid, von Stahl u. s. w., ferner die Herstellung reinen Aluminiums auf elektrolytischem Wege.

Von diesen verschiedenen Verfahren, die in einer grossen Zahl von Patenten[1] beschrieben sind, wollen wir nur jene hervorheben, die elektrothermisch arbeiten; auch von den Ofentypen Héroultscher Konstruktion können wir hier nur das wichtigste anführen.

1) Franz. Pat. Nr. 170003 vom 15. April 1887.
Belg. Pat. Nr. 77100 vom 16. April 1887.
Engl. Pat. Nr. 7426 vom 21. Mai 1887.
D. R.-P. Nr. 4165 vom 8. Dezember 1887.
Amerik. Pat. (U. St. A.) Nr. 387876 vom 14. August 1887.

Eigentlich hat Héroult während der ersten zehn Jahre seiner Untersuchungen nur eine einzige Ofenart konstruiert, und zwar jene, welche die Franzosen heute als cuve-cathode (Tiegelkathode) bezeichnen. Nach mannigfacher Abänderung der ursprünglich geplanten Anlage und nach wiederholten Verbesserungen brachte er seinen Ofen schliesslich auf eine solche Stufe der Vollendung, dass dieser heute die allgemeinste technische Verwendung findet.

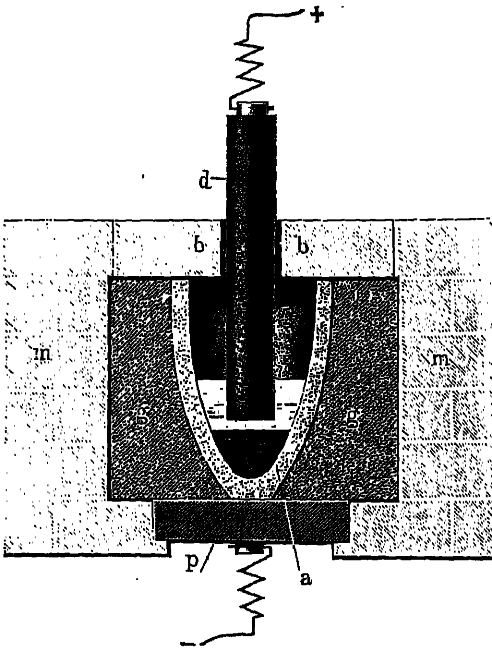


Fig. 8.

Erste Ofen-Type (Fig. 8). Sie erinnert an die Ofenkonstruktion von Siemens, die in Fig. 9 dargestellt ist.

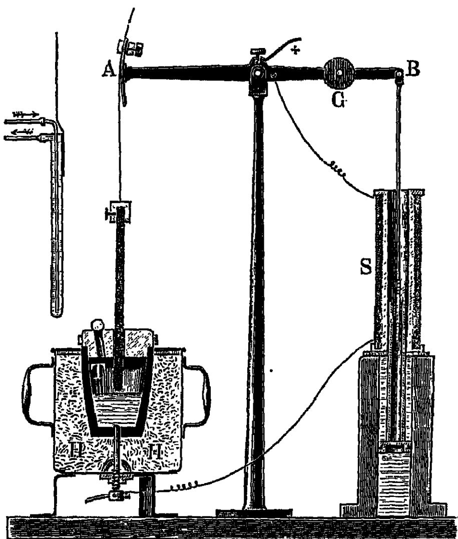


Fig. 9.

Wir müssen indessen betonen, dass der Héroultsche Ofen in technischer Hinsicht einen wesentlichen Fortschritt bedeutet; er ist kräftiger gebaut als der Siemenssche, und während der deutsche Forscher seinen Ofen nur für engbegrenzte Laboratoriumsversuche, nämlich für die elektrische Metallschmelze, verwendete, diente dem französischen Chemiker sein Apparat in den Jahren 1886 bis 1887 zur Gewinnung von Aluminiumlegierungen, insbesondere von Aluminiumbronze.

In seinen Patenten bezeichnet Héroult seine Erfindung als „ein Verfahren zur Darstellung von Aluminiumlegierungen mit Hilfe „der thermischen und elektrolytischen Einwirkung des elektrischen „Stromes auf Aluminiumoxyd (Al_2O_3) und das Metall, mit welchem „das Aluminium legiert „werden soll."

Um das Reduktionsgemenge leichter im schmelzflüssigen Zustande zu erhalten und so die Reduktion zu beschleunigen, setzt Héroult noch einige Teile Kryolith zu.

Zweite Ofentype. Für die ersten Versuche, welche nur im kleinen Massstabe durchgeführt wurden, konnte der eben beschriebene Ofen zur Not genügen, wiewohl man gezwungen war, den in der Mitte des Ofens befindlichen Tiegel nach jeder Schmelze herauszunehmen, um ihn zu entleeren, eine ziemlich umständliche Operation, die notwendig mit Zeitverlust verbunden war.

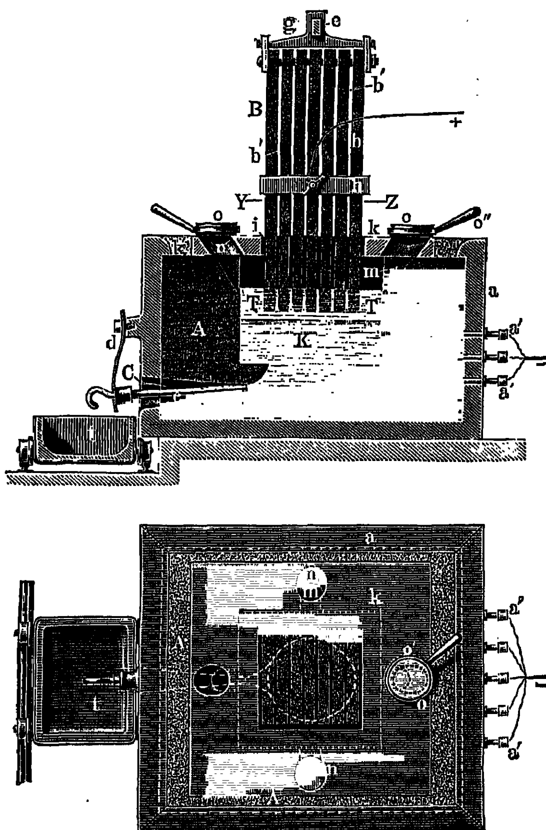


Fig. 10.

Diesen Nachteil vermied eine zweite Konstruktion (Fig. 10), bei welcher das fertige Produkt in bestimmten Zeitintervallen durch ein Abstichloch *C* abgelassen werden konnte.

Die Schweizerische Metallurgische Gesellschaft, spätere Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft zu Neuhausen (Schweiz) nahm diesen Ofen, den Héroult in seinen ersten Patenten beschrieben hatte, in Betrieb. Er beanspruchte einen Strom von 12—15 Volt und 13000 Amp. (200—250 Pferdekräfte) und lieferte pro Pferdekraftstunde 25—30 g Aluminium, das in Form einer 15—20% aluminiumhältigen Kupferlegierung gewonnen wurde.

Dritte Ofentype. Im Jahre 1890 veröffentlichten einzelne technische Blätter[1]) die Beschreibung eines neuen Héroultschen Ofens, der in Neuhausen und in Froges (Frankreich) speziell zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium diente. Aus Fig. 11 ist ersichtlich, dass dieser Ofen nur eine Modifikation der vorhergehenden ist.

Vierte Ofentype. Dieselbe wurde von Héroult in Gemeinschaft mit Kiliani[2]) gleichfalls zur elektrolytischen Gewinnung reinen Aluminiums konstruiert. Sie ist in Fig. 12 dargestellt.

Sein charakteristisches Merkmal liegt in einer Anordnung, die eine fortgesetzte Rotation der positiven Elektrode ermöglicht,

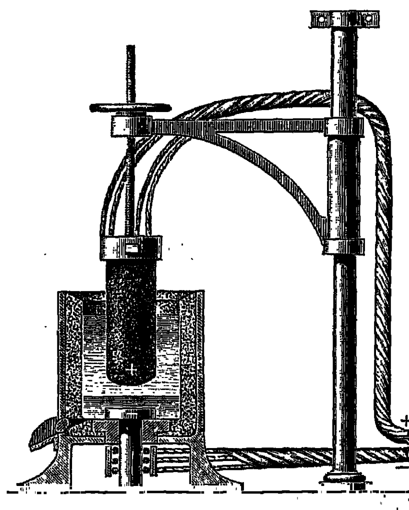


Fig. 11.

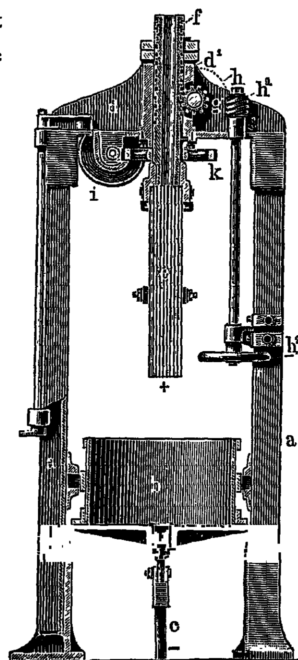


Fig. 12.

und die deutlich den Zweck verfolgt, Erhitzungserscheinungen, wie sie während der Elektrolyse schmelzflüssiger Salze oft beobachtet werden, hintanzuhalten. Wir werden sehen, dass diese Erscheinungen nur von einer gewissen Stromdichte an auftreten, und dass sie ziemlich selten werden, wenn man mit mehreren auf Spannung geschalteten Apparaten arbeitet.

Die Öfen von Borchers. Borchers hat eine grosse Anzahl von Öfen gebaut, teils für die Reduktion von Oxyden und die Darstellung von Metallcarbiden auf elektrothermischem Wege, teils auch für die

1) Industries VIII, 1890. S. 499.

2) D. R. P. Nr. 50508, vom 21. April 1889.

elektrolytische Gewinnung und Raffination gewisser Metalle. Da die meisten unter ihnen in der Elektrometallurgie des Aluminiums Verwendung finden können, so möge deren Beschreibung hier folgen.

Elektrische Öfen zur Darstellung der Carbide der Erdalkalien. In den achtziger Jahren gelang es Borchers, alle bis dahin für unreduzierbar geltenden Metalloxyde durch Kohlenstoff bei auf elektrischem Wege erzeugter hoher Temperatur zu reduzieren; da er jedoch stets mit einem Überschuss von Kohlenstoff arbeitete, so konnte er nur Carbide

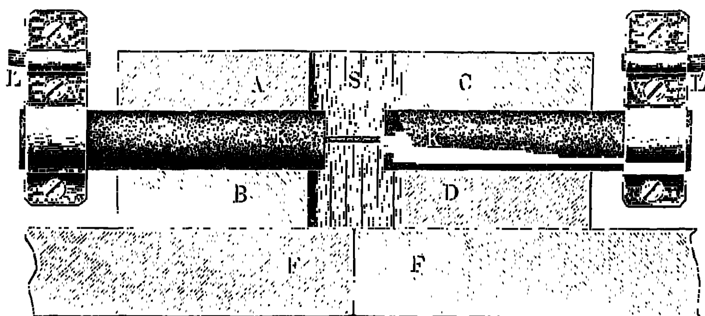


Fig. 13.

darstellen, die freien Kohlenstoff enthielten. Erst zwölf Jahre später glückte es den französischen Chemikern Moissan und Bullier, wohldefinierte Carbide zu erzeugen, die frei von überschüssigem Kohlenstoffe waren.

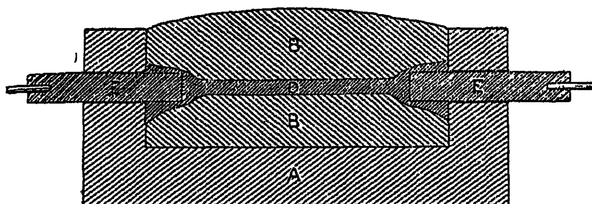


Fig. 14.

Erste Type. Zu seinen ersten Versuchen diente Borchers ein Apparat für Ströme von 12 Volt und 120 Amp. (2 elektr. HP). Seine Details sind aus Fig. 13 ersichtlich. Er lässt sich aus einigen Chamottesteinen und Kohlenstäben leicht zusammenstellen. Zwischen zwei 40 mm starken Kohlenstäben *KK* wird ein dünner, nur 4 mm starker und 40 mm langer Kohlenstift *k* befestigt, Durch passende Fügung von Chamottesteinen wird rings um *k* eine Höhlung freigelassen, die mit einer Mischung von Oxyd und Kohlenstoff ausgefüllt wird. Schon wenige Minuten nach Stromschluss ist die ganze Masse zwischen den Kohlenstäben *KK* in Carbid verwandelt.

Ein ganz analoger Ofen (Fig. 14) wurde im Jahre 1890 von Acheson für Carborundum-(Silicium-Carbid-)Darstellung verwendet.

Zweite Type. Die eben geschilderte Anordnung kann mit einigen Modifikationen auch in grösserem Massstabe zur Ausführung kommen. Fig. 15 und 16 stellen den Längs- und Querschnitt eines Ofens dar,

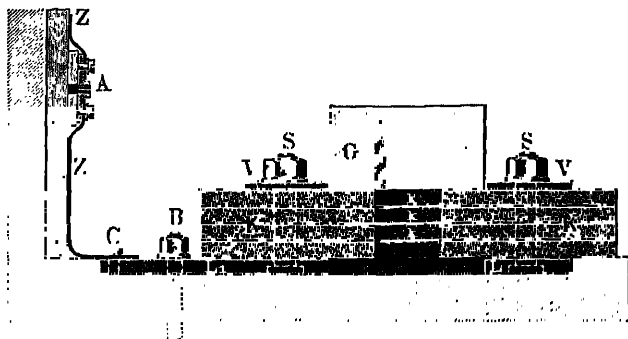


Fig. 15.

der für Ströme von 24 Volt und 610 Amp. (20 elektr. Pferdekräfte) gebaut ist.

Die massiven Kohlenstäbe des Laboratoriumsofens Fig. 13 sind hier durch Kohlenplatten *KK* ersetzt, zwischen welchen drei kleine Kohlenstäbe *kkk* von 4 mm Stärke und 80 mm Länge eingefügt sind.

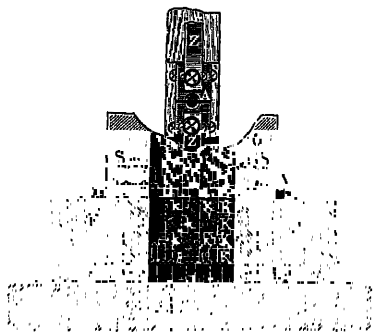


Fig. 16.

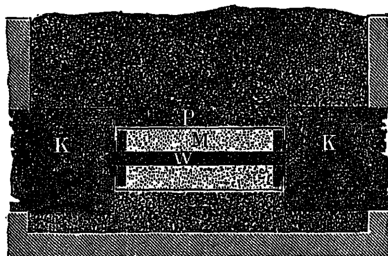


Fig. 17.

Elektrische Öfen zur Reduktion von Metalloxyden durch Kohle. Auch für diesen Zweck hat Borchers behufs Darstellung reiner Metalle oder Legierungen einige Öfen erdacht, deren Haupttypen im folgenden beschrieben sein mögen.

Erste Type. Diese findet auch in der Elektrometallurgie des Aluminiums Anwendung. Zwischen zwei kräftigen Kohlenstäben *KK* (Fig. 17)

von 25 bis 30 mm Durchmesser wird ein dünner, etwa 3 mm starker und 45 mm langer Kohlenstift *W* befestigt. Dieser liegt in der Achse einer kleinen, etwa 40 mm langen Papierpatrone *P*, die mit einem Gemisch *M* von Thonerde und Kohle gefüllt ist. Nachdem man die Patrone mit grobem Kohlenpulver überschichtet hat, schliesst man den Strom (ca. 35—40 Amp.). Die Reduktion ist nach Verlauf von 3—4 Minuten beendet. Nach dem Abkühlen findet man den Kohlenstift *W* umgeben von einer Masse, die aus kohlenstoffreichem Aluminium besteht.

Setzt man der Ofenbeschickung Kupfer oder Kupferoxyd zu, so erhält man an Stelle des mehr oder minder kohlenstoffhältigen Metalles eine Kupfer-Aluminium-Legierung.

Die angegebene Stromstärke entspricht einer Stromdichte von 500 bis 600 Amp. pro cm² Querschnitt, gemessen am centralen Kupferstifte *W*; steigert man die Stromdichte auf 1000 Amp., so gelingt es, mit dem beschriebenen Apparate selbst die schwerstschmelzbaren Metalle zu schmelzen.

Die für eine Stromdichte von 500—600 Amp. erforderliche Spannung beträgt 10—17 Volt.

Chronologisch fallen diese Borchersschen Arbeiten — was wir nicht unerwähnt lassen wollen — etwa 3 bis 4 Jahre nach den bereits beschriebenen Versuchen von Cowles und Héroult.

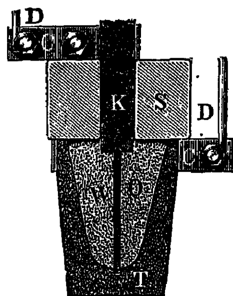


Fig. 18

Zweite Type. Fig. 18 zeigt eine der einfachsten Formen der Borchersschen Öfen. Der Graphittiegel *T* enthält das zu reduzierende Gemisch *O* von Oxyd und Kohle und stellt gleichzeitig die eine der beiden Elektroden dar, während die andere von dem massiven Kohlenstab *K* gebildet wird. Zwischen beiden ist der dünne Kohlenstift *W* eingeschoben. *S* ist ein Chamottestein, mit dem der Tiegel bedeckt wird.

Dritte Type. Zwei weitere Formen technischer Apparate[1]) werden durch die drei folgenden Zeichnungen dargestellt. Der eine (Fig. 19 und 20) ruht auf einer Platte *F*, die mit zwei Backen versehen ist, von denen die eine *(B)* an der Fussplatte befestigt oder mit ihr aus einem Stück gegossen ist, während die andere *(S)* durch das eiserne Band *Z* mittels Schraube oder Feder der Backe *B* genähert werden kann. An beiden Backen ist eine Fuge angebracht, dazu bestimmt, die Eisenplatte *G* aufzunehmen. Diese Anordnung bezweckt einerseits, den Tiegel *T* zu tragen, andererseits dem Backen *S* beim Heranziehen an *B* die Führung zu sichern.

1) Borchers, Proben, in Zeitschrift für angewandte Chemie, 1892, S. 133.

Wenn nötig, d. h. wenn der Tiegel nicht mehr genügend hoch ist, wird eine Chamotte- oder Asbestplatte untergeschoben. Die übrigen Teile des Apparates, so die Chamottehülle *C*, die Kohlenstäbe *K* und *k*, der Kohlenhalter *z* sind ganz analog den entsprechenden Bestandteilen des letztbeschriebenen Ofens.

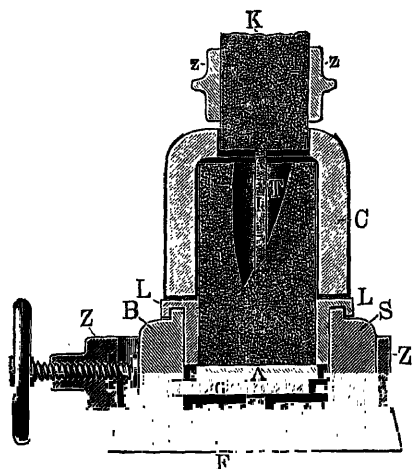


Fig. 19.

Eine andere, ganz eigenartige Form eines Tiegelhalters ist aus Fig. 21 ersichtlich. Sie dient zur Befestigung von Tiegeln mit verschiedenen Durchmessern.

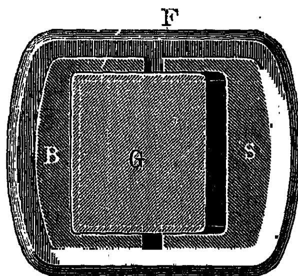


Fig. 20.

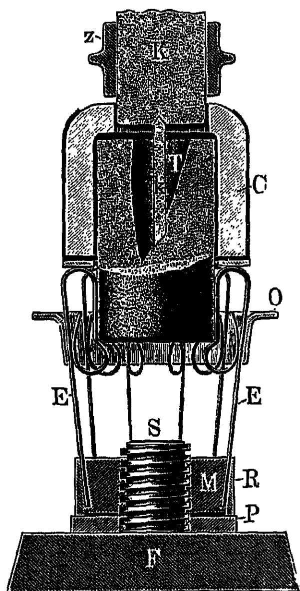


Fig. 21.

Auf wesentlich anderem Prinzipe, auf Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen, beruht ein Ofen, der in Fig. 22 dargestellt ist, und der von Borchers speziell für die elektrometallurgische Aluminiumgewinnung konstruiert wurde.

T ist ein Tiegel mit Chamotteboden *B*, der im Innern ganz mit einem Mantel *F* aus Thonerde oder einer anderen schwer schmelzbaren Aluminiumverbindung ausgekleidet ist. In das Bodenfutter ist eine Stahlplatte *K* eingelegt, in welche das Kupferrohr *R* eingeschraubt ist; dieses Rohr kann durch Wasser oder auf andere passende Weise gekühlt werden. Das kalte Wasser wird durch ein enges Rohr *E* zugeführt, während das warme durch das Rohr *X* abfliesst, das fast bis zu dem oberen Ende des Kupferrohres *R* reicht. Letzteres steht durch die Klammer *V* und das Kabel *N* mit dem Generator in Verbindung und vermittelt so die Stromzuführung zur Stahlplatte *K*, die bei Beginn des Betriebes als Kathode dient. Anode ist der massive Kohlenstab *A*.

Apparate Borchersscher Konstruktion wurden von der Firma E. Leybolds Nachfolger in Köln in einer für Versuche geeigneten Form für Ströme von 120—200 Amp. und 5—12 Volt gebaut.

Von den genannten Ofentypen ist die letztere ganz besonders erprobt, doch müssen wir erwähnen, dass ihr bereits die Héroultschen und Minetschen Tiegel-Kathoden-Öfen vorausgingen, die übrigens mit Strömen von

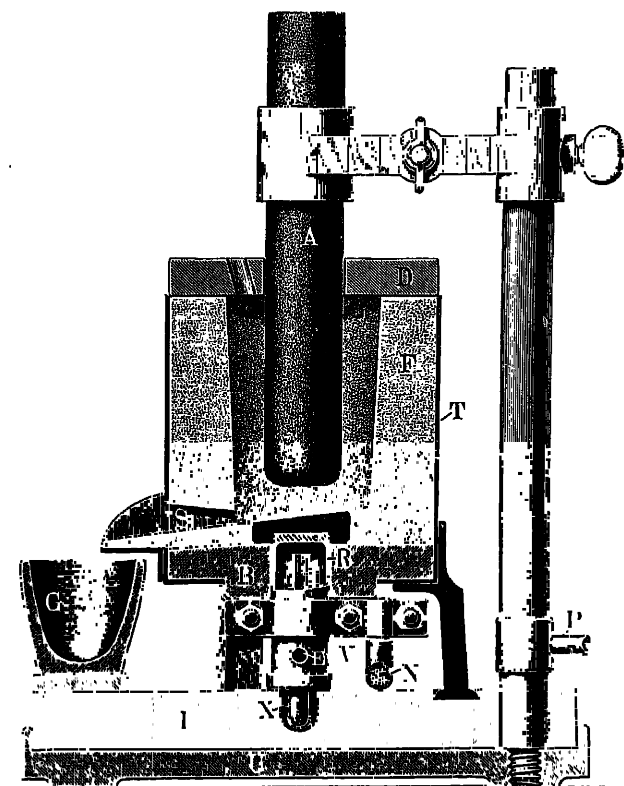


Fig. 22.

6000 Amp. und 8 Volt (65 el. HP.) arbeiten, sofern sie in der Elektrometallurgie des Aluminiums Anwendung finden, und bei gleicher Stromstärke 32 Volt bedürfen (260 el. HP.), sofern sie zur Darstellung von Calciumcarbid dienen.

Verfahren von Willson[1]. Der erste Ofen, der von dem amerikanischen Ingenieur Willson zur elektrischen Aufbereitung von Aluminium-

---

1) Amerik. Pat. (U. St. A.) Nr. 430453 vom 17. Juni 1890.
Amerik. Pat. (U. St. A.) Nr. 492377 vom 21. Februar 1893.
Engl. Pat. Nr. 4757 von 1891.
Engl. Pat. Nr. 21696 von 1892.
Engl. Pat. Nr. 21707 von 1892.

verbindungen konstruiert wurde (Fig. 23), erinnert an die Apparate von Héroult und Borchers. Sein Verfahren beruht auf der Reduktion von Thonerde mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens. Später ersann Willson noch eine andere Anordnung (Fig. 24), die dem Plane entsprang, die Abnützung der Anode in den elektrischen Öfen, die nach dem kombinierten elektrothermisch-elektrolytischen Verfahren arbeiten, möglichst zu beschränken. Zu diesem Zwecke gab er der Kohlenanode die Form einer Röhre, in die er Wasserstoff, Leuchtgas oder einen beliebigen Kohlenwasserstoff einleitete. Der Apparat diente hauptsächlich zur Fabrikation von Aluminiumbronze aus Kupfer und Korunt.

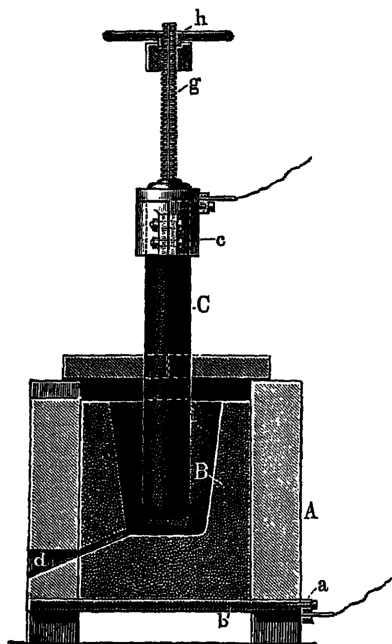


Fig. 23.

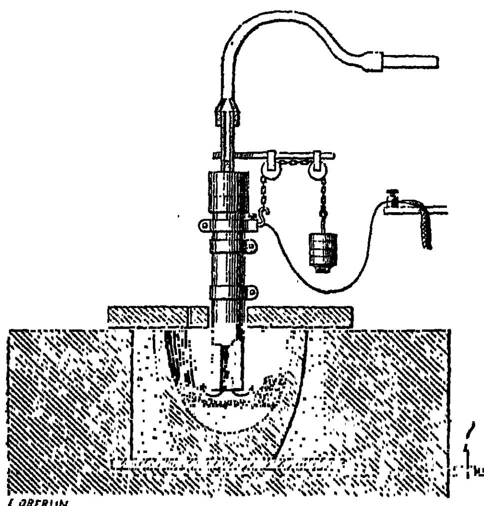


Fig. 24.

Bemerkenswert ist, dass die dem Willsonschen Verfahren zu Grunde liegende Idee, die aus dem Jahre 1890 stammt, bereits im Jahre 1887 von Minet in einem Patente entwickelt wurde, auf welches wir weiter unten zurückkommen werden.

Ungefähr zur gleichen Zeit konstruierte Willson auch einen Calciumcarbidofen, der jedoch gleich dem Borchersschen Ofen nur Carbide mit überschüssigem Kohlenstoff zu erzeugen vermochte.

Untersuchungen Moissans. Die Versuche, Thonerde im elektrischen Ofen durch Kohle zu reduzieren, die seinerzeit von Cowles aufgegeben worden waren, wurden im Jahre 1892 von Moissan wieder aufgenommen. Es gelang ihm, bei hoher Temperatur ein Aluminium-

carbid zu erhalten, dem die Formel C_8Al_4 zukommt. Ausserdem verdanken wir den Arbeiten Moissans noch eine grosse Anzahl wohl definierter Metallcarbide, so insbesondere das Calciumcarbid, das er in Gemeinschaft mit Bullier darstellte. Moissan bediente sich zu dessen Fabrikation eines Ofens, den Fig. 25 im Querschnitt und Fig. 26 in Totalansicht zeigt.

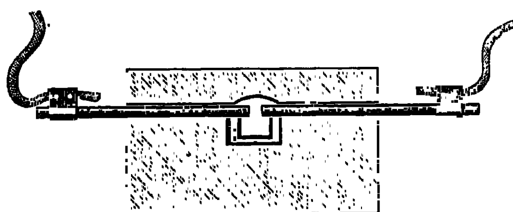


Fig. 25.

Die charakteristischen Merkmale dieses Ofens, der im Jahre 1892 konstruiert und im „Conservatoire des arts et métiers“ experimentell geprüft wurde, sind nach Moissans eigener Angabe die vollkommene

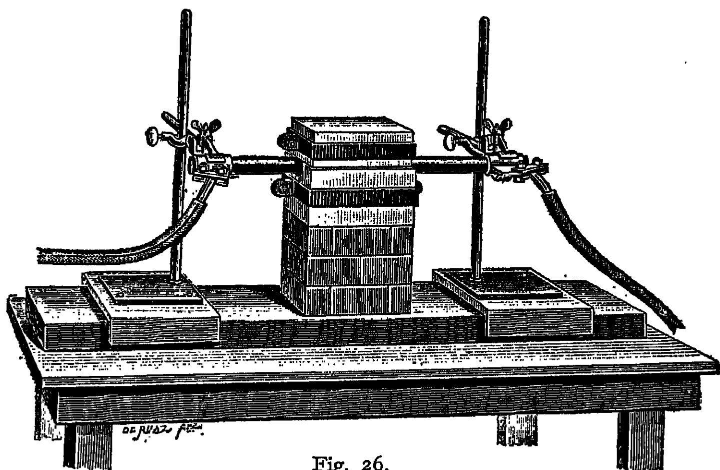


Fig. 26.

Trennung der elektrischen und thermischen Wirkungen des Stromes und die Lokalisierung der entwickelten Wärme auf einen allseits geschlossenen Raum.

Einen Ofen ganz ähnlicher Art (Fig. 27) hatte Verfasser im Jahre 1891 gebaut, und zwar in demselben Laboratorium wie Moissan. Nur die Anordnung der Elektroden ist verschieden; bei Moissan liegen sie horizontal, während sie bei Minet mittels einer geeigneten Vorrichtung in jeder beliebigen Lage befestigt werden können.

Verfahren von Menges[1]. Dieses Verfahren bedient sich zur Aluminiumdarstellung geradezu des Lichtbogens. Fig. 28 giebt die Totalansicht des Apparates, wie er im Jahre 1886 in Verwendung stand.

Er gleicht ziemlich genau einer Bogenlampe, deren untere Elektrode in den Boden eines Tiegels aus gut leitendem Materiale fix eingelassen ist. Die obere Elektrode durchsetzt den Tiegeldeckel und wird mittels einer mechanischen Vorrichtung in passender Entfernung von der unteren gehalten. Sie besteht aus einem Gemische von Kohle als gut leitendem Bestandteil und dem zu reduzierenden Oxyd. Der ganze Apparat kann mit einem dicht schliessenden Mantel umgeben werden, so dass die Schmelze auch unter Druck vorgenommen werden kann. Das Verfahren hat übrigens keine technische Anwendung erlangt.

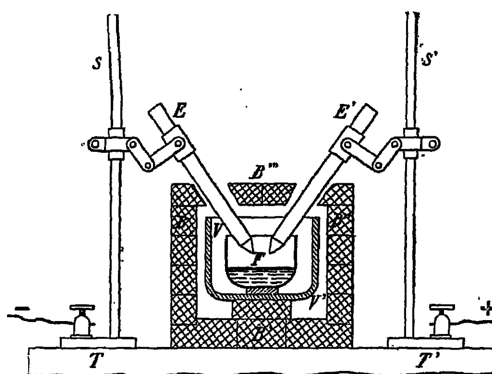


Fig. 27.

Verfahren von Kleiner-Fiertz[2] (1886). Dieses gleicht in der allgemeinen Anlage des Ofens dem Mengesschen Patente, nur bezieht es sich speziell auf die Schmelze von Kryolith. Die Elektroden reichen in einen mit Kryolith gefüllten Behälter, der im Innern mit Bauxit und Thon ausgekleidet ist (Fig. 29 und 30). Beide sind beweglich, doch während sich die untere nur mit der Hand verschieben lässt, ist die Bewegung der oberen Elektrode automatisch mittels Hebels und Solenoids regulierbar. Die Schwingungen des Hebels werden durch einen Kolben gedämpft und begrenzt, der, oben am Apparate angebracht, in einen mit Flüssigkeit gefüllten Cylinder taucht.

Entsprechend seiner wenig ökonomischen Arbeitsweise hat der Ofen von Kleiner-Fiertz nur spärliche Anwendung gefunden.

Verfahren der Gebrüder Brin (1888). Bei diesem Prozesse ist durch eine geeignete Anordnung die Möglichkeit gegeben, in den Lichtbogen ein indifferentes Gas einzuleiten und so die Reaktion in einer inaktiven Atmosphäre vor sich gehen zu lassen. Die Ofenspannung variiert zwischen 50 u. 100 Volt einerseits und zwischen 20 u. 25 Volt

1) D. R. P. Nr. 40354 von 1886.
2) D. R. P. Nr. 42022 von 1886.

andererseits, und richtet sich nach der Methode, nach welcher das Aluminium gewonnen wird. Die Brüder Brin schlagen zwei verschiedene Wege vor. In beiden Fällen ist die Ausgangsmischung die gleiche; sie besteht aus 100 Teilen Bauxit, 125 Teilen Kochsalz und einer gewissen Menge Borax.

Die eine Methode arbeitet ausschliesslich elektrothermisch. Die genannten Materialien werden in einem geschlossenen Tiegel bis zum

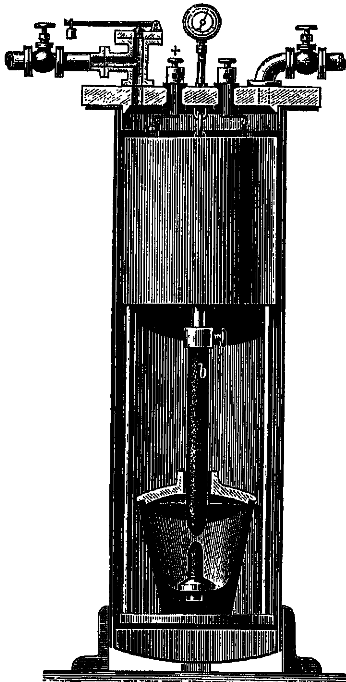


Fig. 28.

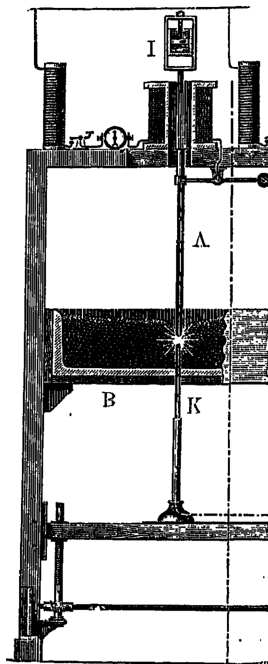


Fig. 29.

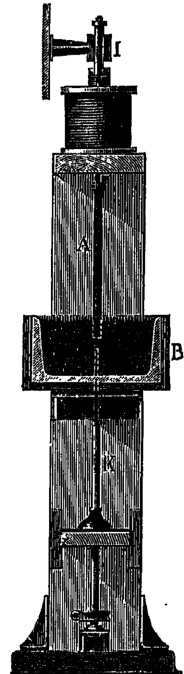


Fig. 30.

Auftreten weisser Dämpfe geschmolzen, hierauf wird die negative Kohlenelektrode in die Mischung eingetaucht, während die positive an der Oberfläche des Bades verbleibt. Unter diesen Umständen arbeitet der Lichtbogen bei einer Spannung von 50—100 Volt. Das Aluminium scheidet sich an der negativen Elektrode ab; nach Angabe der Erfinder würde es sich grossenteils verflüchtigen und wäre verloren, wenn das Metall nicht vor der Oxydation durch einen Kohlensäurestrom geschützt würde, der gleichzeitig die Dämpfe in den Kondensationsraum leitet.

Bei der zweiten, elektrolytischen Methode tauchen beide Kohlenelektroden in das Bad. Am positiven Pole entwickelt sich Chlor aus Chlornatrium, an der negativen Elektrode scheidet sich Natrium und

Aluminium ab, letzteres indirekt infolge Reduktion der Thonerde durch Natrium. Beide Metalle sammeln sich in Form einer aluminiumreichen Legierung am Boden des Tiegels an.

Verfahren von Bessemer (Fig. 31). Der Ofen von Bessemer besteht aus drei Teilen: dem Heizraum *A*, dem Reduktionsraum *B* und dem Kondensator *C*.

Der Heizraum *A*, aus Eisenblech, ist gleich den Siemensschen Generatoren mit Chamotteziegeln gefüllt und ist für einen Druck von vier Atmosphären berechnet; bei *a* werden die Flammengase, mit Luft gemischt, eingeführt, während die Verbrennungsprodukte durch den Kamin bei *X* entweichen.

Sind die Ziegel zur Rotglut gebracht, so schliesst man die Öffnungen *a* und *X* und leitet durch die Röhre *b* in den vorgewärmten Reduktionsraum *B* Heizgase ein, die unter der Wirkung eines heissen Luftstromes, der aus *A* kommt, und infolge des hohen Druckes, der in *B* herrscht, bei sehr hoher Temperatur verbrennen. Hat man nun auf diese Weise in *B* die gewünschte Temperatur — Rotglut — erreicht, so wird die Beschickung eingebracht, die aus einer in Briquetteform gepressten Mischung von gepulvertem Aluminiumerz und Kohle besteht, der als Flussmittel

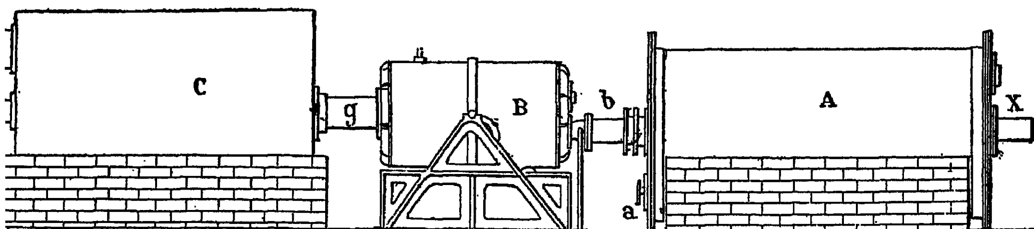


Fig. 31.

Soda, Kalk oder Borax zugesetzt wird. Das Ganze wird im Lichtbogen auf sehr hohe Temperatur gebracht und so die Reduktion der Thonerde durch Kohle bewerkstelligt. Die sich hierbei entwickelnden Aluminiumdämpfe werden unter gleichzeitiger Entspannung des Gases auf Atmosphärendruck in den Kondensator *C* geleitet, der durch Wasser gekühlt wird.

Verfahren von Farmer. Farmer stellt reines Aluminium direkt im elektrischen Lichtbogen her, den er innerhalb eines Chamottetiegels zwischen zwei 10—15 mm starken Stiften erzeugt. Die Stifte bestehen zur Hälfte aus Kohle, zur Hälfte aus Korunt oder Schmirgel und sind mittels Zuckers oder Petroleumrückstände zusammengekittet. In den Tiegel

wird durch die Röhre *E* (Fig. 32) Luft oder Leuchtgas oder auch Petroleumdampf, Wasserdampf oder Zinkdampf eingeleitet, wodurch nach Angabe des Erfinders die Reduktion beschleunigt werden soll; ausserdem soll hierdurch die Tiegeltemperatur erhöht und zum geeigneten Zeitpunkte die Dissoziation eingeleitet werden.

K ist ein Solenoid, das im Nebenschluss zum Hauptstromkreise angebracht ist und den Zweck hat, den Lichtbogen in der Mitte des Tiegels festzuhalten. Sobald dessen Widerstand wächst, überwiegt die Anziehungskraft der Magnetspule *K* über die Spannkraft der Feder *k*, der Anker *I* senkt sich infolgedessen bei *i* und bewirkt mittels geeigneter, aus der Zeichnung ersichtlicher Vorrichtung die Näherung der Elektrodenkohlen.

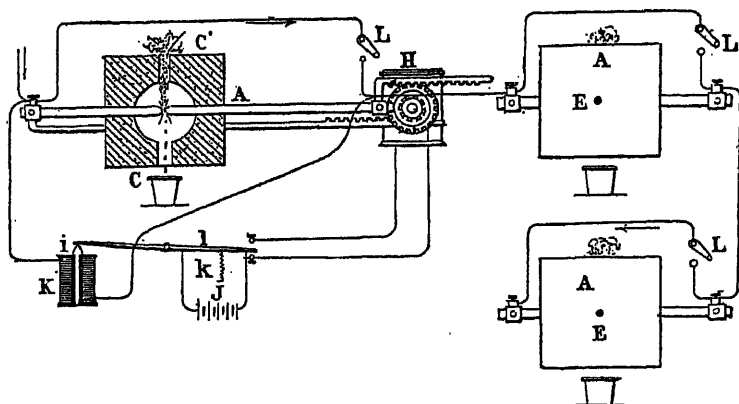


Fig. 32.

Schaltet man vor die Tiegel *A* die Stromunterbrecher *L*, so ist hierdurch die Möglichkeit geboten, nach beendeter Reaktion die entsprechenden Tiegel auszuschalten und so die Arbeit kontinuierlich zu gestalten.

Die Reduktionsgase entweichen durch den Abzug *C'*, während durch die Ofenrinne *C* das nach Angabe des Patentinhabers fast chemisch reine Aluminium abfliesst.

Das Verfahren eignet sich ebensowohl für Gleich- als für Wechselstrom.

Verfahren von Gerard-Lescuyer[1]). Fig. 33 giebt die Details des Ofens, der an eine der Johnsonschen Konstruktionen erinnert. Ein Lichtbogen wird zwischen zwei leicht auswechselbaren Elektroden erzeugt, die aus einer Mischung von 50 Teilen geglühter Thonerde, 80 Teilen Kohlepulver und 100 Teilen Kupferstaub bestehen und durch Zusatz von Theer oder Pech zu Stiften gepresst sind. Eine Schraube

1) D. R. P. Nr. 48040 von 1887.

ohne Ende ermöglicht in leicht ersichtlicher Weise das Vorrücken der Elektroden nach Massgabe der Abnützung.

Die fertige Aluminiumbronze fällt auf die Sohle eines Flammofens und kommt hier mit Kalk in Berührung, der den Schmelzprozess beschleunigt. Die Sohle wird teilweise durch Verbrennung von Kohlenoxydgas geheizt, das dem Lichtbogen bei *G* zugeführt wird.

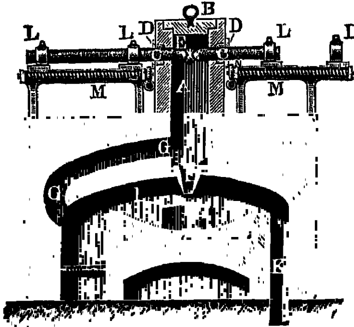


Fig. 33.

Die so gewonnene metallische Masse, die etwa 20 % Aluminium enthält, bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung reinen Aluminiums; sie wird zerkleinert und dient an Stelle des Kupfers als Bestandteil neuer Elektroden. Nach wiederholten derartigen Operationen gelangt man bei fortgesetztem Anreicherungsprozesse schliesslich zu nahezu reinem Metall.

Der Ofen der Electric Construction Corporation [1] (Fig. 34) ermöglicht die Erhitzung der Beschickung durch einen Lichtbogen oder durch einen zwischen den Elektroden eingeschalteten Widerstand. Als solcher kann natürlich auch die Beschickung selbst dienen.

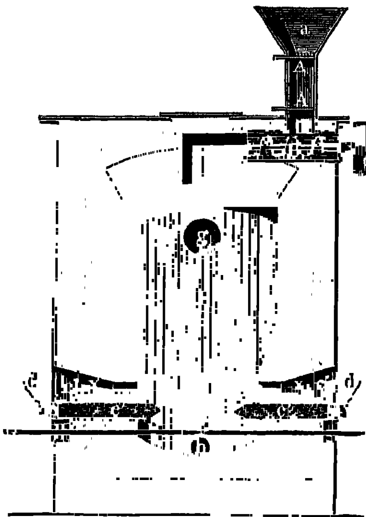


Fig. 34.

In Fig. 34 ist *F* der Ofenschacht mit dem Beschickungstrichter *a*, welch letzterer mit zwei Schiebern *AA* versehen ist, die den Lufteintritt während der Füllung hintanhalten sollen. An beiden Seiten des Schmelzofens befinden sich die Elektroden *c′c′*; sie bestehen in der Regel aus Kohlecylindern, die von Metallhülsen *cc* eingeschlossen sind. *c″c″* sind dünne Stifte aus Kohle oder Metall, die zum Anfeuern, bezw. zur Schliessung des Stromkreises dienen. Die sich entwickelnden Gase und Dämpfe ziehen durch den oberen Teil des Ofens bei *g* ab, während die Schlacke bei *h* abgelassen wird: *xx* sind Arbeitsthüren, die durch Thonpfropfen oder durch Thonmörtel verschlossen werden.

1) D. R. P. Nr. 55700 von 1890.

Dieser Ofen der Electric Construction Corporation hat für die Gewinnung von Aluminium auf elektrothermischem Wege mannigfache Anwendung gefunden.

Verfahren von Schneller und Astfalck (1890). Die zur Reduktion der Thonerde nötige Temperatur wird hier mittels eines auf hohe Spannung transformierten Wechselstromes erzeugt (Fig. 35). Die hohe Spannung ist bei der schlechten Leitfähigkeit der zu reduzierenden Materialien unbedingt erforderlich. Gleichzeitig soll hierdurch auch die grosse Oberfläche vorteilhaft ausgenützt werden, die den reduzierenden Gasen dargeboten wird. Als solche kommen Wasserstoff oder ein geeigneter Kohlenwasserstoff zur Anwendung. Die Ofenbeschickung selbst besteht aus Thonerde, Aluminiumsulfid, -chlorid oder -fluorid.

b) Elektrolytische Verfahren zur Gewinnung von Aluminium.

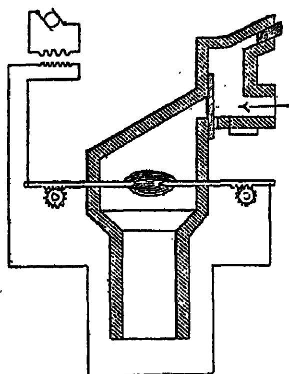


Fig. 35.

Um eine Verbindung der Elektrolyse unterwerfen zu können, muss sie vorerst in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt werden; dies kann durch Lösen oder Schmelzen geschehen. Besitzt die betreffende Substanz chemisch gebundenes Wasser, so könnte sie auch durch Schmelzen in ihrem Krystall- oder Hydratwasser verflüssigt werden; doch sind für Aluminium keine derartigen Beispiele bekannt. Was die Abscheidung von Aluminium aus den wässerigen Lösungen seiner Salze betrifft, so liegen wohl einige diesbezügliche Vorschläge vor. Doch können wir uns, da sie alle unausführbar sind, darauf beschränken, sie im folgenden der Vollständigkeit halber nur kurz anzuführen. Die einzigen elektrolytischen Verfahren, die thatsächlich technische Anwendung gefunden haben, beruhen auf Elektrolyse von Aluminiumverbindungen in schmelzflüssigem Zustande.

Elektrolyse gelöster Aluminiumsalze.

Dieser Gegenstand ist von Borchers in seiner Elektro-Metallurgie[1]) ausführlich behandelt worden; wir geben hier einen kurzen Auszug.

Es ist eine experimentell feststehende Thatsche, dass die Elektrolyse von Aluminiumsalzen in wässeriger Lösung oder in sonst einem Wasser-

1) Borchers, Elektrometallurgie, Verlag von H. Bruhn, Braunschweig. 1896. S. 108ff.

stoff und Sauerstoff enthaltenden Lösungsmittel infolge der grossen Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff im status nascens stets das Hydroxyd und niemals das Metall giebt; dennoch behaupten einige Erfinder, unter gewissen Bedingungen metallisches Aluminium durch Elektrolyse seiner gelösten Verbindungen erhalten zu haben.

Die ältesten diesbezüglichen Angaben finden sich in dem englischen Patente von Thomes und Tilly[1]), die eine wässerige Lösung frischgefällten Aluminiumhydroxydes in Cyankalium elektrolysieren, und in der Patentschrift von Corbelli[2]), der folgenden Elektrolyten empfiehlt: 2 Teile Aluminiumsulfat oder Alaun, gelöst mit 1 Teil Calcium- oder Natriumchlorid in 7 Teilen Wasser. Anode soll Quecksilber, Kathode Zink sein.

Dinglers Journal bringt in seinem ersten Augustheft des Jahres 1854 einen Bericht über ein „angebliches" Verfahren, um Kupfer auf galvanischem Wege mit Aluminium oder Silicium zu überziehen. Um Aluminium zu erhalten, stellt man eine Lösung von Thonerdehydrat in Salzsäure her; in die Flüssigkeit bringt man ein poröses Thongefäss, das eine amalgamierte Zinkplatte und Schwefelsäure (1:12) enthält. Die Zinkplatte steht durch einen Kupferdraht mit einem gleich grossen Kupferblech in Verbindung, die ebenfalls in die Thonerdelösung taucht. Nach wenigen Stunden soll sich die Kupferplatte mit einem dünnen Aluminiumüberzug bedecken, der angeblich die Farbe von Blei zeigt, durch Polieren blank wie Platin wird und weder an der Luft noch im Wasser anlaufen soll. Dieser Überzug soll sich übrigens auch aus Lösungen von Alaun und Aluminiumacetat niederschlagen.

In einem ganz ähnlichen Apparate wird auch Silicium abgeschieden aus einem Elektrolyten, der durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Kieselerde mit 2,5 Teilen Natriumcarbonat und Lösen der Schmelze in Wasser hergestellt wird. Schaltet man überdies in den Stromkreis ein paar Smee-Elemente ein, so erfolgt die Abscheidung von Silicium sehr rasch und zwar, wie der Patentnehmer George Gore[3]) (Birmingham) behauptet, als silberweisser Überzug.

J. Nickles[4]) ist der Ansicht, dass in den eben beschriebenen Versuchen eine elektrolytische Ausfällung wohl beobachtet worden sein mochte, dass der Niederschlag jedoch keinesfalls Aluminium war, sondern vielmehr Zink, das aus dem in der porösen Zelle enthaltenen Zinksulfat entstanden sein konnte.

---

1) Engl. Pat. Nr. 2756 von 1855. Nach J. W. Richards, Aluminium, 2. Aufl. London 1890.

2) Engl. Pat. Nr. 507 von 1858. Nach J. W. Richards, loc. cit.

3) Philosophical Magazine, 1854, März. S. 227.

4) Journal de Pharmacie, 1854, Juni. S. 476.

Jeanson[1]) elektrolysiert bei einer Temperatur von 60° C. Aluminiumsalzlösungen vom spezifischen Gewichte 1,15—1,16.

Haurd[2]) empfiehlt eine wässerige Lösung von Kryolith (?) in Magnesium- oder Manganchloriden.

Bertram[3]) behauptet, das Metall aus Aluminium-Ammoniumfluoridlösungen niedergeschlagen zu haben.

J. Braun[4]) (Berlin) versichert, Aluminium durch Elektrolyse einer Alaunlösung vom spez. Gewicht 1,03—1,07 bei gewöhnlicher Temperatur erhalten zu haben.

Nach einem englischen Patente von Overbeck und Niewerth[5]) elektrolysiert man eine wässerige Lösung von Salzen des Aluminiums mit organischen Säuren, oder von Mischungen, die ähnliche Salze bilden, oder endlich von Aluminiumsulfat im Vereine mit anderen Metallchloriden.

Senet[6]) beansprucht für sich ein dem vorausgehenden ähnliches Verfahren; er verwendet hierbei nur Ströme von 6—7 Volt und 4 Amp.

Walter[7]) elektrolysiert eine Lösung von Aluminiumnitrat unter Anwendung eines platinierten Kupferbleches als Elektrode.

Reinbold[8]) empfiehlt folgenden Elektrolyten zur Darstellung von Aluminiumüberzügen auf anderen Metallen: 50 Teile Alaun werden in 300 Teilen Wasser gelöst, mit 10 Teilen Aluminiumchlorid versetzt und auf 93° C. erwärmt; nach dem Abkühlen fügt man der Lösung 39 Teile Cyankalium zu.

R. de Montgelas[9]) schlägt aus einer eisenhaltigen Lösung von Aluminiumchlorid zuerst elektrolytisch Eisen nieder und scheidet dann nach Zugabe von Blei-, Zink- oder Zinnoxyd das Aluminium gleichzeitig mit dem Metall des zugesetzten Oxyds ab.

Nach Falk und Schaag[10]) werden Salze des Aluminiums mit nicht flüchtigen organischen Säuren in wässeriger Lösung mit den Cyaniden von Kupfer, Gold, Silber, Zinn oder Zink gemischt; die Leitfähigkeit des so erhaltenen Bades wird durch Zusatz eines Alkali-Nitrats oder -Phosphats

1) Annual Record of Science and Industry 1875. Nach J. W. Richards, Aluminium. 2. Aufl. London 1890.

2) U. S. A. P. Nr. 228900 vom 15. Juni 1880. Nach Richards loc. cit.

3) Compt. rend. Bd. LXXXIII, 1876, S. 854.

4) D. R. P. Nr. 28760.

5) Engl. Pat. Nr. 5756 von 1883; nach J. W. Richards, Aluminium loc. cit.

6) Cosmos les mondes 1885; nach Richards loc. cit.

7) D. R. P. Nr. 40626.

8) Jewellers Journal 1887.

9) Engl. Pat. Nr. 10607 von 1886.

10) D. R. P. Nr. 48078.

erhöht und hierauf unter dem Einfluss des Stromes die entsprechende Legierung abgeschieden.

Burghardt und Twining elektrolysieren wässerige Lösungen von Alkalialuminaten, denen Cyanide und eventuell auch andere Metalloxyd-Alkali-Verbindungen zugesetzt werden. Bei einer Temperatur von 80° C. soll sich aus dieser Lösung nach Angabe der Patentinhaber Aluminium oder eine seiner Legierungen niederschlagen.

Nach Nahnsen und Pfleger[1]) befördert, im Gegensatze zu den bisherigen Verfahren, gerade die Abkühlung des Elektrolyten bis zu 4° C. die Abscheidung reinen Aluminiums oder seiner Legierung mit Magnesium.

Nach Rietz und Herold[2]) soll aus einer Lösung, die Aluminium, Stärke und Traubenzucker enthält, und die zwischen Platinelektroden bei starken Stromdichten elektrolysiert wird, Aluminium fallen, allerdings in schwammiger Form.

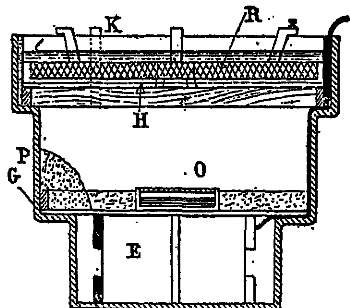


Fig. 36.

Wissenschaftliche Publikationen amerikanischen[3]) und deutschen[4]) Ursprungs berichten über ein Verfahren, Eisen elektrolytisch mit Aluminium zu überziehen, das in den Fabriken der Tacony Iron and Metal Company in Tacony, Pennsylvanien, thatsächlich ausgeführt worden sein soll; nähere Details, die in metallurgischer Hinsicht von Interesse wären, fehlen jedoch.

Felt will Aluminium in einem Apparate abscheiden, der in Fig. 36 abgebildet ist und dessen Zweck recht unklar ist. *E* stellt die kreuzförmige Kupferkathode dar, die oben von einem Kupferdrahtnetze *G* überragt wird. Die positive Elektrode *R*, die sich im oberen Teile des Gefässes befindet, hat die Gestalt eines kreisrunden Gitters und besteht aus Zink, das zu seiner Amalgamation mit Quecksilberkanälen *C* versehen ist. Ein Pergamentdiaphragma *H* teilt die ganze Zelle in zwei Teile; die Röhre *K* dient als Abzug für die während der Elektrolyse entwickelten Gase. Als Elektrolyt wird verdünnte Schwefelsäure verwendet, die mit etwas Quecksilbernitrat, gelöst im hundertfachen Gewicht Wasser, versetzt wird; aus

1) D. R. P. Nr. 46753.
2) D. R. P. Nr. 58136.
3) Iron Age, 1892, 25. Februar und 2. Juni.
4) Stahl und Eisen 1892, Nr. 7 und 14.

dem im durchlochten Gefässe *O* befindlichen Quecksilber wird letzteres stetig nachgeliefert. Das Aluminiumerz *P*, z. B. reiner Thon, wird auf das Metallnetz geschichtet und soll nach Felt durch den Strom in Kieselerde, das durch das Netz durchfällt und sich am Boden des Apparates ansammelt, und in Aluminium, das sich an dem Metalldrahtgitter, nicht aber an den übrigen Teilen der Kathode *E* niederschlägt, zersetzt werden. Um reines Aluminium zu erhalten, lackiert man zweckmässig die eine der Oberflächen des Netzes, so dass sich das Metall nur an der anderen Fläche abscheidet. — Es ist selbstverständlich, dass diesem Patente ebenso wie allen übrigen dieser Gruppe irgend eine ernstere Bedeutung nicht zukommt.

Schliesslich sei noch das Verfahren von Whole erwähnt, nach welchem eine Lösung von Alaun, bei Zusatz von Cyankali elektrolysiert, metallisches Aluminium liefern soll.

Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen.

Unter den zahlreichen Verfahren, welche die Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Verbindungen zum Gegenstande haben, sind es eigentlich nur drei, die technische Anwendung gefunden haben und noch finden, nämlich die von Héroult, Minet und Hall.

Bei Durchsicht der betreffenden Patentbeschreibungen scheinen sich diese Verfahren sowohl im Hinblick auf ihren Grundgedanken als auch betreffs der Zusammensetzung des elektrischen Bades und der Anordnung der Apparate nicht wesentlich von anderen Prozessen derselben Gruppe zu unterscheiden. Sicherlich war dies die Ursache, dass einzelne Autoren an der Ausführbarkeit der genannten Verfahren zweifelten und nach einem vielleicht zu oberflächlichen Urteile dahin gelangten, dass dieselben ja nichts Neues böten. Sieht man jedoch näher zu, so erkennt man leicht, dass die oben genannten für die Elektrometallurgie des Aluminiums geradezu bahnbrechenden Prozesse nur in sehr entfernter Beziehung zu ihren Vorgängern stehen.

Sollte sich die Elektrometallurgie des Aluminiums auf sicherer Grundlage weiterentwickeln können, so waren vor allem solide Apparate zu konstruieren, die sich auch gegen ätzende Materialien in geschmolzenem Zustande — z. B. gegen Fluoride — widerstandsfähig erweisen mussten, und die weder durch die Einwirkung des Elektrolyten noch durch Dauerbetrieb Schaden nehmen durften. Ferner mussten Kohlenanoden zur Anwendung gelangen, die bei grösstmöglicher Billigkeit und bei geringem Gehalt an Verunreinigungen Dauerhaftigkeit gegen Hitze

mit guter Leitfähigkeit vereinigten; kurz, es musste das Problem eines rationellen elektrischen Ofens gelöst werden.

So standen denn die Elektrometallurgen vor einer ganz bestimmten Aufgabe; allerdings war schon anfangs 1887 Elektrolyt-Aluminium auf den Markt gekommen, doch die wirklich konkurrenzfähigen Verfahren zu dessen Darstellung datieren erst aus einer späteren Zeit, aus den Jahren 1890 und 1891, und durch diese bis in alle Details auf das genaueste ausgearbeiteten Methoden wurde nicht nur die Aluminiumindustrie gefördert, sondern mit ihr die gesamte Elektrometallurgie.

Die Öfen, die ursprünglich nur den Anforderungen der Elektrolyse geschmolzener Verbindungen genügen sollten, wie z. B. der Ofen von Héroult, konnten später ohne wesentliche Abänderungen auch für elektrothermische Prozesse Anwendung finden, so für die Darstellung von Legierungen, von Metall-Carbiden, -Boriden, und -Siliciden.

Verfahren von Davy. Nachdem es Davy[1]) geglückt war, die Alkalihydrate durch den elektrischen Strom zu zersetzen, versuchte er im Jahre 1807 dieselbe Methode bei Thonerde zur Gewinnung von metallischem Aluminium anzuwenden, doch ohne bei den schwachen Strömen, die ihm damals zur Verfügung standen, zu einem Resultate zu gelangen. Erst als er wenige Jahre später[2]) seine Untersuchungen wieder aufnahm, gelang es ihm, eine Legierung von Aluminium und Eisen darzustellen und zwar auf folgendem Wege:

Ein Platinblech, das mit dem positiven Pole einer galvanischen Säule von 1000 Elementen verbunden war, wurde mit einer Schicht feuchter, stark gepresster Thonerde bedeckt, in die ein Eisendraht eingeführt war, der mit dem negativen Pole der Säule in Verbindung stand. Der Draht geriet alsbald in Rotglut und schmolz an der Kontaktstelle. Die erkaltete Masse war, abgekühlt, spröder als Eisen und erwies sich als eine Legierung von Eisen und Aluminium. Allerdings wurde letzteres bei dieser Reaktion nicht durch einen reinen elektrolytischen Vorgang ausgeschieden, sondern vielmehr durch einen elektrothermischen, der einigermassen an die Methoden von Cowles und Héroult erinnert.

Verfahren von Bunsen. Bunsen[3]) gebürt das Verdienst, zum erstenmale auf elektrolytischem Wege reines Aluminium dargestellt zu haben (1854), und zwar durch Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen. Er benutzte hierzu den Apparat, der ihm zwei Jahre vorher zur elektrolytischen Gewinnung von Magnesium gedient hatte (Fig. 37),

---

1) Philosophical Transactions, London 1808.
2) Philosophical Transactions, London 1810.
3) Poggendorfs Annalen, XCII, 1854.

und der ihm jetzt bei der Zerlegung des Aluminium-Natrium-Doppelchlorids vorzügliche Dienste leistete.

Verfahren von Deville. Fast gleichzeitig mit Bunsen gelang es Henri Sainte Claire Deville[1]), kleine Mengen Aluminium auf elektrischem Wege zu gewinnen, und zwar gleichfalls durch Zersetzung des Aluminium-Natrium-Doppelchlorids.

Zweifellos hatte der französische Forscher, als er am 14. August 1854 in der Akademie der Wissenschaften über seine Untersuchungen berichtete, noch keine Kenntnis von den Arbeiten Bunsens, die ganz kurz vorher, am 9. Juli, in Poggendorfs Annalen erschienen waren. Aber

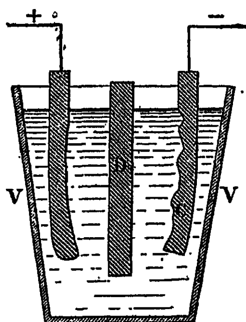


Fig. 37.

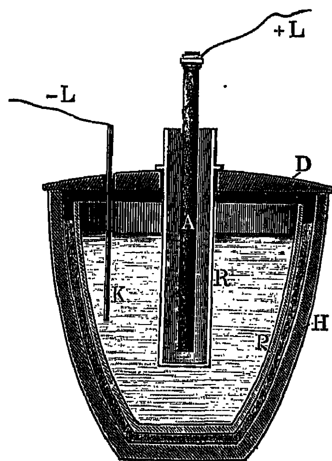


Fig. 38.

wenn er auch dieser letzten Publikation Bunsens keine Erwähnung that, so verfehlte er nicht, in seiner Mitteilung auf das Verfahren hinzuweisen, nach welchem Bunsen im Jahre 1852 Magnesium dargestellt hatte, indem er dessen Chlorid elektrolysierte, und anzuerkennen, „dass der deutsche Forscher hiermit einen Weg gewiesen hat, der in den verschiedensten Richtungen zu interessanten Ergebnissen führen dürfte“.

Der Apparat, dessen sich der französische Gelehrte bediente, bestand aus einem Porzellantiegel *P* (Fig. 38), der in einen hessischen Tiegel *H* eingesetzt war; das ganze war mit einem Deckel *D* verschlossen, in dem zwei Öffnungen angebracht waren, eine schmale, spaltförmige, für das als negative Elektrode dienende Platinblech *K* und eine grössere, kreisrunde, zur Einführung des porösen Cylinders *R*. In letzteren reichte die stabförmige Anode *A*, die aus Retortenkohle bestand. Zwischen dem

1) Ann. de chimie et de physique, **XLIII** (1854). S. 27.

Boden dieses Cylinders und dem des Tiegels waren einige Centimeter Spielraum gelassen.

Der Tiegel und die Zelle wurden bis zu gleicher Höhe mit geschmolzenem Aluminium-Natrium-Chlorid gefüllt, das durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Teilen wasserfreien Aluminiumchlorids und 1 Teil Natriumchlorid dargestellt wurde. Diese beiden Salze vereinigen sich bei ungefähr 200° C. unter Wärmeentbindung, wobei eine leichtflüssige Masse entsteht, die bei der geringsten Temperaturerhöhung reichliche Dämpfe von Aluminiumchlorid entwickelt.

Bei Stromdurchgang wird das Aluminiumchlorid zersetzt; das Chlor wandert zur Anode *A* und entweicht daselbst. Das Aluminium scheidet sich an der Kathode *K* ab, von wo man es von Zeit zu Zeit entfernt, indem man die Elektrode aus dem Bade herausnimmt und erkalten lässt. Auf diese Weise erhält man schliesslich kleine Mengen Aluminium in Form eines metallischen Regulus.

Um den Aluminiumgehalt der Schmelze konstant zu erhalten, empfiehlt Deville[1]) Anoden, die aus einer gepressten Mischung von Aluminiumoxyd und Kohle bestehen. Dieser Vorschlag wurde später von Le Chatelier und Lontin wieder aufgenommen; ich selbst setze meinem Anodenmaterial stets einige Teile Aluminiumoxyd zu, aber weniger um Schwankungen in der Zusammensetzung des Bades zu verhüten, als um den Anoden erhöhte Festigkeit zu geben.

Verfahren von Gaudin[2]). Dasselbe beruht auf der Elektrolyse einer Schmelze von Kryolith und Chlornatrium. Durch den Strom wird das Fluorid zersetzt, Fluor scheidet sich am positiven, Aluminium am negativen Pole ab. Nähere Details sind nicht bekannt.

Verfahren von Kagenbusch[3]) (1872). Thon wird mit Hilfe von Flussmitteln geschmolzen und nach Zusatz von Zink elektrolysiert, das sich angeblich mit Aluminium legieren soll und von demselben durch Destillation oder durch einen Treibprozess getrennt werden kann.

Die Patente von Berthaut[4]) (1879; ähnlich dem Prezesse Devilles) und von Faure (1880), der Aluminiumchlorid elektrolytisch zerlegt, ohne dass nähere Apparatendetails bekannt geworden wären, seien bloss der Vollständigkeit halber genannt.

---

1) H. St. Cl. Deville, Aluminium, S. 95, Paris 1859.

2) Moniteur scientifique, **XI**, S. 62, nach J. W. Richards, Aluminium, 2. Aufl. London 1890.

3) Engl. Pat. Nr. 4811 von 1872, nach Richards loc. cit.

4) Engl. Pat. Nr. 4087 von 1879.

Verfahren von Lontin. Wenn auch die Arbeiten dieses Forschers über die Gewinnung von Aluminium, die bis vor das Jahr 1880 zurückreichen und erst mit seinem Tode (1886) endeten, zu keinem endgültigen Abschlusse gelangten, so sind sie dennoch für die Elektrometallurgie von bleibendem Werte gewesen, schon infolge ihrer Ausführlichkeit und Präzision, die ja auch alle anderen Arbeiten Lontins auszeichnet; und wenn wir heute zugestehen müssen, dass die Elektrometallurgie unseres Metalles dank der Patente von Héroult, Hall und Minet — die übrigens einander so ähnlich sind, dass sie fast ein Verfahren zu bilden scheinen — auf sicherer und fester Grundlage beruht, Lontin gebührt das Verdienst, deren Vorläufer zu sein.

Bei seinen Untersuchungen (1882) ging er von der Elektrolyse einer Schmelze aus, in der Thonerde gelöst war, und die zweifellos eine Mischung von Kryolith und Kochsalz bildete, also die nämliche Zusammensetzung hatte, wie späterhin die Bäder von Héroult und Hall.

1886 giebt Lontin seinen ersten Vorschlag auf; er behält zwar die Kryolith-Kochsalz-Schmelze bei, doch setzt er derselben keine Thonerde zu, sondern benützt, zurückgreifend auf die alte Devillesche Anordnung, einfach eine Anode, die aus einer Kohle-Thonerde-Mischung besteht. Dabei nimmt Lontin an, dass der Strom bei der Elektrolyse nur das Natriumchlorid zerlegt und nicht auch den Kryolith. Das Chlor, das sich an der positiven Elektrode abscheidet, verbindet sich mit Al_2O_3 und bildet Al_2Cl_6, das sich dem Bade beimischt. Sobald das Aluminiumchlorid eine gewisse Konzentration überschritten hat, wird nur dieses und nicht mehr Kochsalz vom Strome zerlegt. Von diesem Momente an scheidet sich an der Kathode Aluminium ab, und zwar im geschmolzenen Zustande, da die Temperatur des Bades höher liegt als der Schmelzpunkt des Metalles, während an der Anode das sich entwickelnde Chlor mit der dem zersetzten Aluminiumchlorid äquivalenten Menge Thonerde in Reaktion tritt.

Allerdings kam Lontin bei diesen Untersuchungen, die sein frühzeitiger Tod allzu schnell abschloss, zu keinem endgültigen Resultate, doch war, wie schon bemerkt, hiermit die Bahn eröffnet, die zum Ziele führen sollte.

Verfahren von Graetzel[1]. Dieses beruht auf der Elektrolyse eines Gemenges geschmolzener Chloride und Fluoride. Der Apparat (Fig. 39) besteht aus einem Schmelzgefäss aus Porzellan, Steingut oder einem anderen passenden feuerfesten Material, das vor der direkten Berührung mit den Feuergasen durch einen Metallmantel geschützt ist. Das

---

1) D. R. P. Nr. 26962.

Gefäss ist im Innern mit Metall, und zwar vorzugsweise mit Aluminium ausgekleidet, das als Kathode dient. Die Anode wird von einem Kohlenstab *K* gebildet, welcher von einer Porzellanröhre *G* eingeschlossen wird, die mit spaltenförmigen Ausschnitten *g* und einem Chlorentbindungsrohr *p* versehen ist.

Während der Elektrolyse wird durch den Apparat ein reduzierendes Gas geleitet, das bei *O'* ein- und bei O^2 austritt. Um die Spannung zu vermindern, und um gleichzeitig dem Bade nach Massgabe seiner Erschöpfung frisches Material zuzuführen, befinden sich in der Porzellanröhre *G*, zu beiden Seiten der Kohlenelektrode und ohne jeden Kontakt mit derselben, Platten oder Stäbe *M*, die aus einer Mischung von äquivalenten Mengen Thonerde und Kohle bestehen.

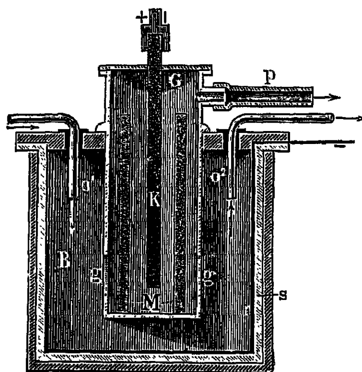


Fig. 39.

Zur technischen Verwertung ist dieses Verfahren, das sich dem Lontinschen Aluminiumprozesse anschliesst, niemals gekommen, und selbst sein Erfinder hat sich, nach Angabe Borchers', in seiner Eigenschaft als Direktor der Hemelinger Aluminium- und Magnesiumfabrik zur Aluminiumgewinnung nicht seines eigenen Patentes, sondern des Patentes von Beketoff bedient, das auf der Reduktion von Kryolith durch Magnesium basiert.

Verfahren von Boguski-Zdziarski[1] (1884). Dieses Patent hatte hauptsächlich die Darstellung von Aluminiumlegierungen zum Zwecke. Seine Ähnlichkeit mit der Lontinschen Arbeitsweise erkennt man aus der folgenden Patentbeschreibung: Kryolith oder andere Aluminiumverbindungen werden mit geeigneten Flussmitteln gemischt und in einem durch Flammengase erhitzten Eisen- oder Graphittiegel geschmolzen. Am Boden des Tiegels befindet sich das Metall, das mit Aluminium legiert werden soll. Kathode ist während der Elektrolyse die Legierung selbst, während als Anode ein in die Schmelze tauchender Kohlenstab dient.

Verfahren von Farmer[2] (1885). Dieses beruht auf der Elektrolyse geschmolzenen Aluminiumchlorids in einem Tiegel, dessen leitende Wände die Kathode bilden.

---

1) Engl. Pat. Nr. 3090 von 1884.
2) U. S. A. P. Nr. 315 266.

Verfahren von Grousilliers[1] (1885). Um die bei der hohen Temperatur der elektrolytischen Zelle schon recht beträchtlichen Verluste von Aluminiumchlorid infolge Verflüchtigung zu vermeiden, empfiehlt Grousilliers, in geschlossenen Gefässen unter Druck zu elektrolysieren.

Verfahren von Grabau[2]. Unter den Verunreinigungen des elektrolytisch aus geschmolzenen Fluoriden gewonnenen Aluminiums kommen vor allem jene in Betracht, die — wie Eisen und Silicium — infolge des je nach den Temperaturverhältnissen und dem Fluoridgehalt mehr oder

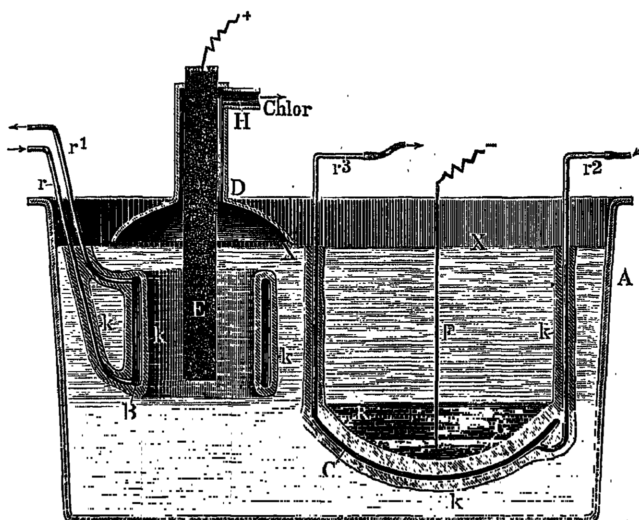


Fig. 40.

minder heftigen Angriffes des Bades auf die Gefässwandungen aus den letzteren in die Schmelze gelangen.

Bei gekühlten Polzellen hofft daher Grabau nach folgendem Verfahren reines Aluminium zu erhalten: Bei der elektrolytischen Zerlegung eines feuerflüssigen Bades aus Kryolith und Kochsalz scheidet sich bekanntlich das Chlor am positiven, geschmolzenes Aluminium am negativen Pole aus. Da geschmolzener Kryolith jedes feuerfeste, nichtleitende Material angreift, so müssen die betreffenden Apparatenteile durch eine unangreifbare, isolierende Hülle vor der Einwirkung des Bades oder der aus demselben abgeschiedenen Elemente geschützt werden. Grabau erreicht dies durch folgende Konstruktion (Fig. 40).

A ist ein eisernes Schmelzgefäss, das von aussen durch Feuergase soweit erhitzt wird, dass die Schmelze leichtflüssig bleibt; ihr Niveau steigt

1) D. R. P. Nr. 34407.
2) D. R. P. Nr. 45012.

bis *XX*. *B* ist eine doppelwandige Metallzelle von ringförmiger, cylindrischer Gestalt, die durch Luft oder Wasser gekühlt wird. Das ausgeschiedene flüssige Aluminium vereinigt sich in einem muldenförmigen Sammelgefäss *C*, das gleichfalls mit Doppelwänden versehen ist, zwischen denen Luft oder Wasser zirkuliert. Infolge der so erreichten Kühlung erstarrt die geschmolzene Masse an der ganzen Oberfläche der Zelle, des Sammelgefässes und der Zuleitungsrohre $r\,r^1$ und $r^2\,r^3$, und die hierdurch gebildete nichtleitende Kruste *K* kann weder von der Schmelze noch vom Aluminium angegriffen werden.

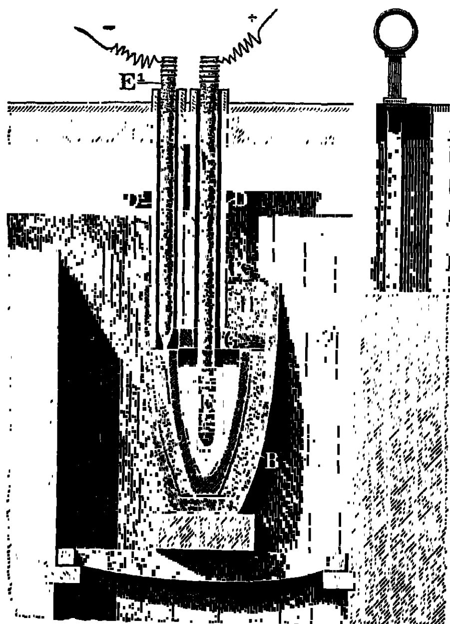


Fig. 41.

Meines Erachtens ist ein derartiger Apparat nicht anwendungsfähig; zumindest würde er nicht den vom Erfinder beabsichtigten Zweck erreichen, da dieser ja zweifellos übersehen hat, dass auch das eiserne Aussengefäss *A* durch die Schmelze leidet. Es werden sich Eisensalze bilden, die sich dem Bade zumischen und nach Massgabe ihrer Bildung vom Strome zersetzt werden, so dass das gefällte Aluminium unter diesen Bedingungen jedenfalls stark eisenhältig sein wird. Um bessere Resultate zu erzielen, müsste das Gefäss *A* ebenso gekühlt werden, wie die Zelle *B* und der Behälter *C*, dann aber müsste auch die Heizung von aussen entfallen und die zur Erhaltung des Schmelzflusses nötige Wärmezufuhr der Stromarbeit entnommen werden.

Verfahren von Henderson[1]) (1887). Nach diesem, dem ersten Lontinschen Verfahren ähnlichem Patente wird eine Lösung von Thonerde in geschmolzenem Kryolith der Elektrolyse unterworfen, wobei die dem ausgeschiedenen Metall äquivalente Menge Thonerde stetig ersetzt wird. Der Tiegel *A* (Fig. 41), der von aussen geheizt wird, besteht aus Kohle und bildet gleichzeitig die Kathode. Er wird von einem zweiten Tiegel *B* aus Graphit umschlossen, der als schützender Mantel dient;

1) Engl. Pat. Nr. 7426 von 1887.

der Zwischenraum zwischen diesen beiden Tiegeln ist mit Graphitpulver ausgefüllt. Der Kontakt mit der Stromleitung wird durch den Kohlenstab E^1 besorgt, der von der Thonröhre D^1 umhüllt ist. Die Kohlenanode E, die gleichfalls durch eine Thonröhre D geschützt ist, wird in das Bad durch eine Öffnung eingeführt, die sich im Deckel G befindet. Letzterer ist mit einer Schicht Thonerde bedeckt. Die ganze Vorrichtung ruht auf einer Unterlage aus Chamotte. Für die Elektrolyse ist eine elektromotorische Kraft von 3 Volt hinreichend.

Das Patent von Henderson gleicht nach seiner Beschreibung noch am meisten den thatsächlich zur Anwendung gekommenen Verfahren, doch scheint mir dessen Einführung in die Praxis selbst nicht vom Erfinder ernstlich vorgesehen worden zu sein.

Verfahren von Lossier[1]. Es wird eine Mischung von geschmolzenem Kryolith und Chlornatrium unter allmählichem Nachfüllen von Thonerdesilikat oder Kaolin elektrolysiert. Auf diese Weise kann jedoch nicht reines Aluminium, sondern nur ein stark siliciumhältiges Metall gewonnen werden.

Nach einem dem Lossierschen Patente ähnlichen Verfahren — Zusatz von Bauxit zu einem Bade aus Fluoraluminium — ist es Verfasser gelungen, unter sehr vorteilhaften Bedingungen ein Ferro-Silicium-Aluminium zu erhalten, das sich direkt für die Raffinierung von Stahl verwenden liesse, doch scheint dieser Vorschlag bisher bei den Metallurgen keinen Anklang gefunden zu haben.

Schliesslich wollen wir noch das Verfahren von Rogers[2]) erwähnen, das auf der Elektrolyse geschmolzenen Kryoliths mit Kathoden aus geschmolzenem Blei beruht, dann das Patent von A. Winkler[3]) (Görlitz), das wohl von ganz falschen Gesichtspunkten ausgeht, indem es die Elektrolyse von Thonerde-Phosphaten und -Boraten empfiehlt, und endlich das

Verfahren von Feldmann[4]) (1887), nach welchem eine Mischung von Aluminium-Natrium-Doppelfluorid mit Barium-, Strontium-, Calcium-, Magnesium- und Zinkchloriden, oder auch ein Gemenge von Aluminiumhaloidsalzen mit Oxyden elektropositiverer Metalle (1889) elektrolysiert wird.

Unter allen bisher erörterten Vorschlägen zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium befindet sich keiner, der industriell von

---

1) D. R. P. Nr. 31089.

2) Proceedings of the Wisconsin Natural History Society, April 1889. — J. W. Richards, 2. Aufl. London 1890.

3) D. R. P. Nr. 45824.

4) D. R. P. Nr. 49915 von 1887.

Bedeutung wäre. Technisch wichtige Verfahren giebt es nur drei, nämlich die von Minet, Héroult und Hall. Diese sollen im folgenden detailliert beschrieben werden.

Verfahren von Minet.

Es war ein doppelter Zweck, den ich mit meinen Arbeiten über die Elektrometallurgie des Aluminiums verband.

Einerseits suchte ich für ein Metall, das, wie das Aluminium, eine so viel versprechende Zukunft hat, eine möglichst ökonomische Darstellungsart zu finden, andererseits wollte ich damit ein Problem viel allgemeineren Inhaltes lösen, das Problem der Elektrolyse wasserfreier, geschmolzener Elektrolyte.

Wir wissen, dass der elektrische Strom in zweifacher Weise wirken kann, elektrolytisch und elektrothermisch. Die Untersuchungen des Verfassers liegen grossenteils in der ersten Richtung, nicht ohne jedoch in mancherlei Ofenkonstruktionen auf das zweite Gebiet überzugreifen.

Indem ich bei meinen Studien zunächst von den allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Stromes ausgieng, stiess ich alsbald auf seine technisch so wichtige Fähigkeit, im begrenzten Raume grosse Mengen von Energie aufzuspeichern, ein Prinzip, das sich etwa in folgender Weise ausdrücken liesse: Wie immer auch ein elektrisches Phänomen vom physikalischen Standpunkte aus beschaffen sein mochte, sei es ein Leucht- oder Wärmeeffekt, ein elektrolytischer oder elektrothermischer Vorgang, die Nutzbarmachung der durch die Elektricität angesammelten Energie ist um so grösser, je kleiner der Raum ist, in dem sich die Reaktion abspielt.

Nur der genauesten Befolgung dieses Satzes, dessen Richtigkeit ja von vornherein evident ist, habe ich es zu danken, dass ich durch meine Arbeiten, die vom Februar 1887 an datieren, das Problem der elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus dessen geschmolzenen Salzen lösen konnte. Ist doch dies das nämliche Prinzip, auf Grund dessen Cowles und Héroult zur elektrothermischen Darstellung von Kupfer- und Eisenlegierungen des Aluminiums gelangten, und welches später Moissan und Bullier anwenden sollten, um krystallisiertes Calciumcarbid zu erzeugen; und wenn Willson nur wenig definierte Carbide darzustellen vermochte, so liegt dies grossenteils an der Nichtbeachtung des genannten Grundsatzes seitens dieses Forschers.

Die elektrolytische Zerlegung feuerflüssiger Materialien hatte bis zur erfolgreichen elektro-metallurgischen Gewinnung von Aluminium nur beschränkte Anwendung gefunden. Man bediente sich dieses Prozesses unter Umständen in der Chemie für wissenschaftliche Zwecke, z. B. um

die Zerlegung schwer reduzierbarer Stoffe zu bewerkstelligen, und wenn derselbe Weg auch für die Darstellung gewisser Metalle, so der Alkalien und alkalischen Erden, eingeschlagen wurde, die Untersuchungen auf diesem Gebiete blieben beschränkt, wenigstens was die industrielle Verwertung betrifft.

Bei meinen Bestrebungen, Elektrolyt-Aluminium möglichst billig und in grossen Quantitäten auf den Markt zu bringen, habe ich gleichzeitig die besten Bedingungen zu finden gesucht für die Elektrolyse geschmolzener Salze überhaupt. Diesbezüglich kommen in Betracht: die Zusammensetzung des Bades, seine Temperatur, Beweglichkeit, Dichte, Unveränderlichkeit, Beständigkeit, die Dimensionen der Elektroden und des Tiegels, welcher die Schmelze enthält, und schliesslich die Beschaffenheit der einzelnen Apparatenteile. Dass diese Resultate nur durch spezielle Einrichtungen und durch neue Apparate erreicht werden konnten, versteht sich von selbst.

Bei dem Versuche einer theoretischen Behandlungsweise des betrachteten Phänomens gelangt man zu einer Formel, welche die Konstanten des Stromes mit denen des Elektrolyten verbindet, und zwar für die drei Stadien des Beginnens, des Verlaufes und der Beendigung der Elektrolyse.

Der erste Teil meiner Untersuchungen nahm zwei Jahre in Anspruch; während dieser Zeit fand meine Methode an zwei Orten industrielle Verwertung, in Paris, impasse du Moulin-Joli (1887) und in Creil (1888); später wurde die Anlage in Creil, wo mir nur eine dreissigpferdige Dampfmaschine zur Verfügung stand, nach Saint-Michel de Maurienne (1891) verlegt, wo ich bis zum Jahre 1894 mit einer Wasserkraft von 500 Pferden arbeitete. — Die Mittel zur Fortführung meiner Experimente verdanke ich den Gebrüdern Bernard.

Wahl des Elektrolyten. Es giebt drei Arten von Aluminiumsalzen, die im geschmolzenen Zustand der Elektrolyse unterworfen werden können: die Haloidsalze, also jene, bei denen das Säureradikal ein Halogen ist, die Oxy- oder Doppelsalze, bestehend aus Aluminiumoxyd, kombiniert oder gemengt mit einem Aluminium-Halogensalz, und schliesslich, nach Angabe einiger Erfinder, die Sulfide. Ich selbst befasste mich, im Anschlusse an die Untersuchungen von Deville und Lontin, hauptsächlich mit dem Chlorid und Fluorid des Aluminiums.

Der Schmelzpunkt des reinen Fluorids liegt bei sehr hoher Temperatur und zwar so nahe seinem Siedepunkte, dass es beim Erhitzen direkt vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht. Aber selbst wenn man es hinreichend lange Zeit flüssig erhalten könnte, so liesse es sich

dennoch nicht elektrolysieren, da es, wie alle reinen Salze, im schmelzflüssigen Zustande ein schlechter elektrischer Leiter ist; um seine Leitfähigkeit zu erhöhen, muss man es mit dem Salze eines anderen Metalles, z. B. mit Natriumfluorid, kombinieren, d. h. ein Doppelsalz bilden.

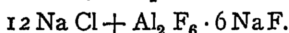
Das Aluminiumchlorid schmilzt bei niedrigerer Temperatur (185^0) und zeigt hinsichtlich des Schmelzens dieselbe Erscheinung wie das Fluorid; gleich diesem ist es erst als Doppelsalz ein guter Leiter.

Als Elektrolyt dienten mir die folgenden Mischungen: einerseits 40 Teile Aluminium-Natrium-Doppelchlorid und 60 Teile Natriumchlorid, andererseits 40 Teile Aluminium-Natrium-Doppelfluorid und gleichfalls 60 Teile Natriumchlorid.

Das Aluminiumchlorid ist auch als Doppelsalz, und selbst wenn es mit überschüssigem Alkalisalz gemengt ist, ungemein flüchtig; bei der geringsten Temperaturerhöhung entweichen aus dem Bade ätzende Dämpfe, die die Überwachung der Elektrolyse erschweren und auch nicht ungefährlich sind.

Ein Bad mit Aluminiumfluorid als wesentlichem Bestandteil giebt die besten Resultate.

Eigenschaften des Elektrolyten. Die Zusammensetzung der Schmelze, wie ich sie endgültig beibehielt, entsprach der Formel:



$$12\,NaCl + Al_2F_6 \cdot 6\,NaF.$$

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 675^0; bei 1056^0 beginnt sie sich zu verflüchtigen; ihre Dichte beträgt bei 829^0 1,76, ihr Ausdehnungskoeffizient im geschmolzenen Zustande ist $5{,}10^{-5}$, ihre spezifische Leitfähigkeit bei 870^0 3,1 und daher ihr spezifischer Widerstand 0,323 Ohm. Ist C_t die spezifische Leitfähigkeit und R_t der spezifische Widerstand bei der Temperatur t, so gilt die Beziehung

$$C_t = 3{,}1\,[1 + 0{,}00334\,(t - 870^0)]$$

$$R_t = \frac{0{,}323}{1 + 0{,}00334\,(t - 870^0)}.$$

Für eine Stromstärke von 4000 Amp. beläuft sich die Beschickung auf 60 kg. Bei 800^0 ist die Schmelze hinreichend flüssig, um die Elektrolyse ungestört zu unterhalten, und dabei noch so wenig flüchtig, dass die Verluste infolge Verdampfung während 24 Stunden 5% nicht übersteigen.

Das Bad vereinigt in sich die bestmöglichen Arbeitsbedingungen. Vergleicht man seine Eigenschaften, seinen Schmelzpunkt, seine Dichte bei 870^0 u. s. w. mit den entsprechenden Eigenschaften metallischen Aluminiums, so wird die Behauptung, dass sich in der Elektrometallurgie kaum ein zweiter Fall gleich günstigen Zusammentreffens vorfindet, gerechtfertigt erscheinen.

Da das Aluminium bekanntlich bei 625° schmilzt, so wird es bei der Badtemperatur von 870° schon durch die Elektrolyse flüssig ausgeschieden; da ferner seine Dichte (2,63) beträchtlich höher liegt als die des Elektrolyten (1,76), so fliesst das Metall einfach längs der Kathode ab und sammelt sich am Boden des Tiegels an, von wo es durch ein Abstichloch abgezogen werden kann.

Wie sehr sich diesbezüglich die elektrometallurgische Gewinnung des Aluminiums von der anderer Metalle unterscheidet, lehrt folgender Vergleich. Als mittlere Dichte der der Elektrolyse unterworfenen Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Lithium-, Berylliumschmelze können wir 1,75 annehmen. Da nun die Dichte des Kaliums 0,87, des Natriums 0,97, des Lithiums 0,59 beträgt, so sammeln sich die genannten Metalle, im Gegensatze zu Aluminium, nicht am Tiegelboden an, sondern steigen in die Höhe, wo sie mittels eigener Vorrichtungen vereinigt und vor Oxydation durch Luft geschützt werden müssen. Bei Magnesium und Beryllium sind Metall- und Baddichte nicht wesentlich verschieden (1,76 und 1,73 gegen 1,75), die Metalle bleiben daher in der Schmelze schweben und sammeln sich nur bei zweckentsprechender Form des Apparates.

Was die Temperatur der Schmelze anbelangt, so sind diesbezüglich bei der Mehrzahl der elektrolytischen Bäder die Verhältnisse insofern günstig, als die Temperatur im allgemeinen, ohne die Leichtbeweglichkeit des Elektrolyten zu beeinträchtigen, genügend weit unterhalb dessen Siedepunktes, aber oberhalb des Schmelzpunktes des betreffenden Metalles liegt.

Zersetzungsspannung des Elektrolyten. Bei Stromdurchgang wird zunächst das Aluminiumfluorid zersetzt, da diesem unter allen Salzen, die zugegen sind, die niedrigste Zersetzungsspannung zukommt.

Name	Äquivalentformel	Bildungswärme Cal.	Zersetzungsspannung Volt
Aluminiumfluorid	$Al^{3}/_{6}$ F	70	3,04
Natriumchlorid	Na Cl	97,3	4,23
Natriumfluorid	Na F	110,8	4,82

Die Bildungswärme von Aluminiumfluorid ist zwar nicht experimentell bestimmt, doch lässt sie sich durch folgende Überlegungen schätzungsweise angeben. Beim Vergleiche zwischen den anderen Halogensalzen des Aluminiums (Chlorid, Bromid, Jodid) mit den entsprechenden Kaliumhaloiden findet man zwischen je zwei homologen Gliedern eine gleichmässige und konstante Differenz von 51,75 Cal. Man kann daher

berechtigterweise annehmen, dass auch zwischen den Bildungswärmen von Aluminium- und Kaliumfluorid eine ähnliche Differenz besteht. Nun ist die Bildungswärme von Fluorkalium experimentell zu 118,1 Cal. bestimmt worden, und so ergiebt sich die Bildungswärme von Fluoraluminium zu $118{,}1 - 51{,}75 = 66{,}35$ Cal. Ein ganz analoger Vergleich zwischen den Aluminium- und Wasserstoffhaloiden giebt als Bildungswärme des Aluminiumfluorids 73,7 Cal. Nehmen wir aus beiden Zahlen das Mittel, so erhalten wir für die gesuchte Bildungswärme 70 Cal.

Die Zersetzungsspannung berechnet sich nach der allgemeinen Formel

$$e = 0{,}04346\, C,$$

wenn C die Äquivalent-Bildungswärme des Elektrolyten bedeutet. Für Aluminiumfluorid erhalten wir also

$$e = 0{,}04346 \times 70 = 3{,}04 \text{ Volt},$$

welcher Wert in obige Tabelle eingesetzt ist.

Elektrolyse. Der elektrische Strom bewirkt die Zerlegung des Aluminiumdoppelsalzes in Aluminium, das sich am negativen Pole ausscheidet, und in Chlor, das sich an der positiven Elektrode entwickelt, während das freigewordene Fluornatrium unverändert in der Schmelze zurückbleibt. Der Vorgang drückt sich durch folgende Gleichung aus:

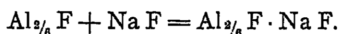


$$Al_{2/6}F \cdot NaF = Al_{2/6} + F + NaF.$$

Beim Durchgange von 96435 Coulombs geht die Reaktion nach den in dieser Gleichung ausgedrückten stöchiometrischen Mengen vor sich.

Würde man nach Massgabe der Zersetzung das Bad ausschliesslich durch neue Mengen Kryolith ergänzen, so würde sich die Schmelze so sehr an Natriumfluorid anreichern, dass letzteres alsbald im Überschuss vorhanden wäre, dass man also bei der Elektrolyse nicht Aluminium, sondern Natrium erhielte, wie dies auch experimentell bestätigt werden konnte. Um dies zu vermeiden, kann man folgende zwei Wege einschlagen.

Regeneration des Bades durch Aluminiumfluorid. In das Bad wird bei fortschreitender Elektrolyse Aluminiumfluorid in dem frei gewordenen Natriumfluorid äquivalenten Mengen eingetragen, so dass der Aluminiumgehalt des Elektrolyten konstant bleibt. Das zugesetzte Aluminiumfluorid verbindet sich mit Natriumfluorid nach der Gleichung



$$Al_{2/6}F + NaF = Al_{2/6}F \cdot NaF.$$

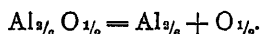
Jedem regenerierten g-Molekül entspricht am negativen Pole $^2/_6\,g$-Atome Aluminium, während am positiven Pole ein g-Atom Fluor entweicht.

Regeneration durch Thonerde. Die Regeneration erfolgt dadurch, dass während der Elektrolyse Thonerde in Form eines feinen Pulvers in

die Anodengegend der Schmelze geschüttet wird. Bezüglich der sich hierbei abspielenden Reaktion existieren zwei Hypothesen.

1. Die Thonerde, sei es dass sie sich mit dem frei gewordenen Natriumfluorid verbindet, oder sich einfach in der geschmolzenen Masse löst, wird gleichzeitig mit dem Aluminiumfluorid elektrolysiert, da ihre Äquivalent-Bildungswärme (65 Cal.) der des Aluminiumfluorids sehr nahe kommt. In welcher Form die Thonerde in der Schmelze enthalten ist, ist, wie gesagt, nicht erwiesen. Sie kann sich einerseits mit einem Molekül Aluminiumfluorid zu einem Oxydfluorid von der Formel $Al_{2/6}O_{1/2} \cdot Al_{2/6}F$ verbinden, wobei ein Molekül NaF frei wird, andererseits kann sie auch direkt ein Oxydfluorid von der Zusammensetzung $Al_{2/6}O_{1/2} \cdot NaF$ bilden.

Héroult und Hall, die diese Hypothese annehmen, sind der Ansicht, dass es fast ausschliesslich Thonerde ist, die durch den elektrischen Strom zersetzt wird. An der negativen Elektrode wird Aluminium frei, am positiven Pole wird Sauerstoff ausgeschieden, der die Elektrodenkohle stark angreift. Der Vorgang kleidet sich in die Gleichung



$$Al_{2/6}O_{1/2} = Al_{2/6} + O_{1/2}.$$

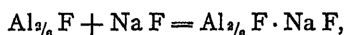
Thatsache ist, dass die Anode mit der Zeit stark korrodiert wird und zwar proportional der ausgeschiedenen Aluminiummenge.

2. Nach einer zweiten Hypothese wird angenommen, dass sich die Stromarbeit ausschliesslich auf das Aluminiumfluorid beschränkt. Nach dieser Auffassung wird die zu Regenerierung dienende Thonerde an der Anode durch das sich dort entwickelnde Fluor in Fluoraluminium umgesetzt, nach der Gleichung



$$Al_{2/6}O_{1/2} + F = Al_{2/6}F + O_{1/2};$$

das gebildete Fluoraluminium vereinigt sich mit dem freien Fluornatrium zum Doppelsalz:



$$Al_{2/6}F + NaF = Al_{2/6}F \cdot NaF,$$

und Sauerstoff entweicht.

Ich halte diese zweite Hypothese für die wahrscheinlichere. Zu ihren Gunsten spricht auch der Umstand, dass das Fluor, bei seinem Bestreben, sich an der Anode zu entwickeln, nicht vollständig von der zugesetzten Thonerde absorbiert wird, so dass man, soll die Zusammensetzung des Bades konstant erhalten werden, der Schmelze neben Thonerde noch wechselnde Mengen Fluoraluminium zufügen muss.

Durch successiven Zusatz einer Mischung von Kochsalz und Aluminium-Natrium-Doppelfluorid in den oben angegebenen Verhältnissen werden die durch Verdampfung entstehenden Verluste kompensiert und das Niveau des Bades auf gleicher Höhe erhalten.

Elektrolytische Konstanten. Von den drei hier in Betracht kommenden Konstanten, der gegenelektromotorischen Kraft e, dem Widerstand ρ und der Potentialdifferenz an den Elektroden E, haben wir e bereits definiert; es erübrigt daher noch die beiden anderen Grössen ρ und E näher zu betrachten.

Der Widerstand ρ variiert mit dem Gehalt des Bades an Doppelsalz und mit den Dimensionen der Elektroden.

Tabelle I.

Bad	Temperatur	Widerstand Ω	Zersetzungsspannung Volt
A	900°	0,0044	2,4
	1000°	0,0033	2,3
	1100°	0,0025	2,17
B	870°	0,024	2,50
C	870°	0,0012	2,50
D	870°	0,0071	2,50

Die vier Bäder A bis D in der vorstehenden Tabelle hatten die gleiche Zusammensetzung, 70 Teile Kochsalz und 30 Teile Doppelfluorid, bei einem unerheblichen Gehalte an Silicium und Eisen, der jedoch zu Beginn der Operation durch die Elektrolyse selbst schnell entfernt wurde; bloss die Grösse der Elektroden war bei den vier Bädern verschieden.

Die Potentialdifferenz E wurde zu drei verschiedenen Zeitpunkten bestimmt: vor, während und nach der Elektrolyse.

1. Messungen vor Beginn der Elektrolyse. Das Bad B, an welchem die Versuche angestellt wurden, war mit einer Schmelze oben genannter Zusammensetzung beschickt; der Gehalt an Silikaten und Eisensalzen betrug etwa 2 % der Gesamtmasse.

In die Schmelze wurden Elektroden aus verschiedenem Material eingesenkt und deren Oberfläche gemessen; Anode und Kathode waren stets gleich gross. Nach Ablesung der Temperatur wurde das Elektrodenpotential entweder nach der Kondensatormethode ermittelt, wobei der Kondensator in ein hochempfindliches Galvanometer Lord Kelvin'scher Konstruktion entladen wurde, oder nach der Kompensationsmethode mit einem Lippmannschen Elektrometer als Nullinstrument.

Die so bestimmte elektromotorische Kraft erwies sich in der Mehrzahl der Fälle als sehr klein; sie wechselte oft im Verlaufe einer Messung das Vorzeichen; ihre maximalen positiven und negativen Werte enthält

Tabelle II. Man ersieht aus derselben, dass die Elektroden, sofern sie aus Kupfer, Platin oder frischer Kohle bestehen, nicht der Sitz einer irgend erheblichen oder konstanten elektromotorischen Kraft sind; *E* wechselt sogar das Vorzeichen; ihr Maximalwert in dem einen und im andern Sinne ist ungefähr der gleiche: er beträgt zwischen Kupfer—Kupfer und zwischen Kupfer—frischer Kohle etwa 0,002 Volt, bei Platin schwankt er zwischen +0,0056 und —0,0012 Volt.

Tabelle II.

Potentialdifferenz zwischen den Elektroden vor Beginn der Elektrolyse.

Elektroden		Eingesenkte Oberfläche	Temperatur	Potential-differenz *E* zwischen den Elektroden
Anode	Kathode	cm²	t° C.	Volt
Kupfer	Kupfer	104	824°	+ 0,0025 — 0,0019
Kupfer	Frische Kohle	104	824°	+ 0,002 — 0,002
Platin	Platin	8	920°	+ 0,0056 — 0,0012
Polarisierte Kohle [1])	Frische Kohle	200	824°	0,22
do.	Eisen	200	824°	0,32
Frische Kohle	do.	200	824°	0,25
Polarisierte Kohle	Geschmolzenes Aluminium	200	824°	1,95 1,70 1,50

1) Man versteht unter polarisierter Kohle eine solche, die bereits als Anode bei normaler Elektrolyse von Aluminiumfluorid gedient hat, also mit Sauerstoff beladen ist.

Besteht die positive Elektrode aus polarisierter, die negative aus frischer Kohle, so fällt die elektromotorische Kraft, die zu Beginn der Messung bei offenem Stromkreis nicht unbedeutend ist, rapid ab, sobald man die Elektroden durch einen äusseren Widerstand verbindet, und wird schliesslich Null. Besteht dagegen die negative Elektrode aus Eisen oder geschmolzenem Aluminium, die positive aus frischer oder polarisierter Kohle, so bildet das System geradezu ein galvanisches Element, das noch einige Zeit nach Schliessung des Stromkeises elektromotorisch wirksam bleibt.

2. Messungen während der Elektrolyse. Dieselben wurden während vier getrennter Perioden (a, b, c, d), die durch verschiedene

Stromdichten (Stromstärke pro dm²) wohl charakterisiert waren, ausgeführt und sollen im folgenden beschrieben werden. Beide Elektroden bestanden bei diesen Versuchen aus gepresster Kohle.

Periode a. Als Elektrolyt diente die Schmelze B, deren Widerstand ρ bei 870° 0,024 Ω betrug. Die Gesamtoberfläche jeder Elektrode war 4,25 dm². Selbst bei sehr schwachen elektromotorischen Kräften, die von einer äusseren Stromquelle geliefert wurden, war der Strom, der den Elektrolyten passierte, ganz wohl messbar; nach Stromunterbrechung zeigten die beiden Elektroden nur geringe Polarisation, die sich von jener, die vor Durchgang des Stromes gemessen wurde, nur wenig unterschied.

Von der Stromdichte 0 bis 0,01 Amp. pro dm² ist die Potentialdifferenz E zwischen den Elektroden sichtlich proportional der Stromintensität. Tabelle III giebt die gefundenen Werte im Vergleich zu den berechneten. In unserm Beispiele berechnet sich E für die angegebenen Stromdichten nach der Gleichung

$$E = kI = 3{,}1\,I.$$

Tabelle III.

Potentialdifferenz E während der Periode a.

Stromstärke I	Stromdichte $d = \frac{I}{4{,}25}$	Potentialdifferenz zwischen den Elektroden Volt	
		gefunden	berechnet
0,0021	0,0005	0,0067	0,00651
0,0055	0,0013	0,017	0,0171
0,0189	0,0042	0,055	0,0558
0,0260	0,0060	0,077	0,0804
0,0425	0,0160	0,128	0,133

Zur Erklärung obiger Formel mit ihrem im Vergleich zum Widerstand auffallend grossen Koeffizienten k sei bemerkt, dass letzterer sich aus zwei Gliedern zusammensetzt: aus ρ, dem Widerstande des Elektrolyten, und aus dem Gliede k', das sich auf die elektromotorische Kraft der Polarisation bezieht. Wir haben

$$k = \rho + k',$$

und daher

$$E = \rho I + k' I.$$

Periode b. Für Stromdichten von 0,02 bis 2 Amp. ist die Potentialdifferenz E nicht mehr der Stromstärke proportional, sondern sie wächst

langsamer als die Stromdichte. Eine allgemeine Gleichung zwischen E und I konnte ich für diese Periode nicht ermitteln.

Periode c. Von einer Stromdichte von 2 Amp. pro dm^2 bis 100 Amp. stehen die Grössen E und I in der nach der Hauptformel gegebenen Beziehung:

$$E = e + \rho I.$$

Diese Gleichung liess sich durch Experimente vollkommen bestätigen; ich habe sie bei einer grossen Anzahl von Bädern verifiziert gefunden, bei denen ich während konstant gehaltener Badzusammensetzung die Dimensionen der Elektroden und die Temperatur variierte.

Ich teile im folgenden zwei Beispiele mit. Das erste bezieht sich auf das Bad B, das einen geringen Gehalt an Silikaten aufwies. Die Temperatur wurde während des Versuches konstant auf 870° gehalten. Das zweite Beispiel bezieht sich auf das Bad A, das weder Verunreinigungen noch Silikate enthielt; die Temperatur wurde hier zwischen 900° und 1100° variiert.

Im ersten Falle nahm der Anfangsgehalt an Silikaten infolge der Elektrolyse allmählich ab und sank bald auf Null. Ich konnte deutlich fünf verschiedene Phasen unterscheiden; der Widerstand blieb während derselben konstant und zwar gleich 0,024 Ω, ein Beweis, dass der Silikatgehalt auf diese Grösse ohne Einfluss ist. Die Stromstärke wurde bei dem betreffenden Versuche zwischen 10 und 400 Amp. gehalten, entsprechend einer Stromdichte von 2,36 und 94 Amp. pro dm^2.

Aus der folgenden Tabelle ist — für 870° — das Anwachsen der Zersetzungsspannung mit fortschreitender Elektrolyse ersichtlich.

Tabelle IV.

Phase	$E = e + \rho I$
1	$1{,}33 + 0{,}024\,I$
2	$1{,}50 + 0{,}024\,I$
3	$1{,}75 + 0{,}024\,I$
4	$1{,}95 + 0{,}024\,I$
5	$2{,}50 + 0{,}024\,I$

Während der ersten Periode war $e = 1{,}33$ Volt. So lange die Schmelze noch erhebliche Mengen von Silikaten enthielt, blieb dieser Wert von e konstant, ein Zeichen, dass sich während dieser Zeit die Stromarbeit auf die Zerlegung der Silikate beschränkt. In dem Masse, als der Silikatgehalt abnahm, stieg e und erreichte schliesslich 2,50 Volt; in diesem Stadium fanden sich im Elektrolyten kaum noch Spuren von

Verunreinigungen, so dass 2,50 Volt als Zersetzungsspannung des Aluminiumfluorids gelten kann.

In der Praxis geht man mit der Anodenstromdichte nur bis 50 Amp. pro dm^2 und dimensioniert die Elektroden derart, dass sich der Widerstand des Bades in dem Verhältnisse verringert, als die anzuwendende Stromstärke ansteigt, so dass die Stromdichte ihren Wert ein für allemal beibehält. So betrug der Widerstand des Bades *C*, das für einen Strom von 4000 Amp. bestimmt war, um eine Stromdichte von 50 Amp. zu erhalten, bloss 0,0012 Ohm. Da sich die gegenelektromotorische Kraft auf etwa 2,5 Volt belief, so ergab sich E nach der Gleichung:

$$E = e + \rho I = 2{,}5 + 0{,}0012 \cdot 4000 = 7{,}3 \text{ Volt.}$$

Desgleichen fand ich im Bade *B* bei derselben Stromdichte und der hierdurch bedingten Stromstärke von 200 Amp. für die Potentialdifferenz E den Wert:

$$E = e + \rho I = 2{,}5 + 0{,}024 \cdot 200 = 7{,}3 \text{ Volt.}$$

War in den bisherigen Versuchen die Temperatur konstant gehalten worden, so galten spezielle Messungen am Bade *A* gerade dem Einflusse der Temperatur auf die Spannung der Zelle. Die Schmelze *A* wurde bei drei verschiedenen Temperaturpunkten der Elektrolyse unterworfen und jedesmal ρ und e bestimmt. Dass die aus diesen Grössen nach unserer Hauptformel berechneten Werte mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen, zeigt folgende Tabelle.

Tabelle V.

900° $E = 2{,}4 + 0{,}0044\,J$			1000° $E = 2{,}34 + 0{,}0033\,J$			1100° $E = 2{,}17 + 0{,}0025\,J$		
Stromstärke J	Potentialdifferenz E		Stromstärke J	Potentialdifferenz E		Stromstärke J	Potentialdifferenz E	
Amp.	gefunden Volt	berechnet Volt	Amp.	gefunden Volt	berechnet Volt	Amp.	gefunden Volt	berechnet Volt
196	3,26	3,26	572	4,23	4,23	152	2,48	2,55
403	4,12	4,17	650	4,48	4,48	598	3,65	3,67
485	5,05	4,97	910	5,30	5,54	1010	4,90	4,84
885	6,18	6,25	1013	5,78	5,74	1430	5,74	5,74

Die Gesamtoberfläche jeder Elektrodengruppe, die in das Bad *A* gesenkt wurde, blieb während der drei Versuche konstant und war gleich 50 dm^2. Die Stromdichte wurde zwischen den Grenzen $d = \frac{152}{50} = 3{,}04$

und $d = \frac{1430}{50} = 28{,}6$ variiert. Auch für eine Elektrodenoberfläche von 100 dm^2 und eine Stromdichte bis zu 40 Amp. fand ich in Bestätigung unserer Grundformel eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten, und zwar auch noch bei einer Stromstärke von 4000 Amp.

Periode d. Überschreitet die Stromdichte 100 Amp. pro dm^2, so lässt sich die Potentialdifferenz an den Elektroden nicht mehr als einfache Funktion der Werte e und J darstellen. Sie erreicht dann schnell die elektromotorische Kraft des Lichtbogens, etwa 30 Volt; gleichzeitig verbreitet sich um die Anode ein glänzender Lichtschein, und diese Wärmewirkung des Stromes verschwindet erst mit Abnahme der Stromdichte.

3. Messungen nach Stromunterbrechung. Verbindet man nach Stromunterbrechung die Elektroden durch einen metallischen Widerstand, so fliesst in dem äusseren Schliessungskreise ein Polarisationsstrom, der etwa nach Verlauf einer Stunde einen konstanten Wert annimmt und so lange währt, bis die Schmelze abgekühlt, d. h. erstarrt ist.

Tabelle VI bezieht sich auf das Bad D, dessen Widerstand ungefähr 0,0075 Ohm betrug. Nachdem dasselbe eine Zeit lang von einem Strome von 800 Amp. durchflossen war, wurde letzterer plötzlich unterbrochen und gleichzeitig die Zelle durch einen metallischen Leiter geschlossen, dessen Widerstand R etwa zehnmal so gross gewählt war als der des Bades, so dass

$$R = 10\rho = 0{,}075 \text{ Ohm}.$$

Potentialabfall E und Stromstärke I im äusseren Stromkreise sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle VI.

Entladung des Bades D nach Stromunterbrechung.
Äusserer Widerstand $R = 0{,}075$ Ohm.

Nach Minuten	Potentialdifferenz E_1	Stromstärke $I = \frac{E_1}{0{,}075}$
0	1,95	25,3
5	1,88	25
15	1,58	21
30	1,38	18,4
45	1,29	17,2
60	1,20	16
75	1,20	16

Unterbricht man den Polarisationsstrom für einen Augenblick, um ihn gleich wieder zu schliessen, und misst man bei jeder Unterbrechung

die elektromotorische Kraft e_1 zwischen den Elektroden bei offenem Stromkreise, so findet man eine deutliche Abnahme von e_1 mit der Zeit. Der Widerstand ρ des Elektrolyten kann nach der Formel

$$e_1 = E_1 + \rho I, \quad \text{oder} \quad \rho = \frac{e_1 - E_1}{I}$$

bestimmt werden und muss mit jenem identisch sein, der sich nach der Hauptformel $E = e + \rho I$ oder $\rho = \frac{E - e}{I}$ berechnet.

Tabelle VII bezieht sich auf die Schmelze D, deren Widerstand während der Elektrolyse zu 0,0075 Ohm gefunden wurde. Nach Unterbrechung des Hauptstromkreises wurden die Elektroden der Reihe nach durch Widerstände von 0,075, 0,0125, 0,0083 und 0,0050 Ohm kurz geschlossen und die Stromstärke in jedem dieser Widerstände zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen; ferner wurde das Potentialgefälle an den Elektroden sowohl bei offenem (e_1), als bei geschlossenem (E_1) Stromkreise bestimmt.

Tabelle VII.

Widerstand ρ während der Entladung.

Versuchs-Periode	Äusserer Widerstand	Potential-differenz E_1 und e_1	Strom-stärke I	Badwiderstand, gerechnet nach der Formel $\rho = \frac{e_1 - E_1}{I}$	ρ im Mittel	ρ im Gesamt-durchschnitt
1	Offener Stromkreis	1,72	0			
	0,075	1,58	21	0,0081	0,0076	
	0,0125	1,10	88	0,00705		
	Offener Stromkreis	1,72	0			
2	Offener Stromkreis	1,26	0			
	0,0125	0,795	64	0,0072		
	0,0083	0,715	86	0,0063	0,0067	
	0,0050	0,550	110	0,0065		
	Offener Stromkreis	1,26	0			0,0071
3	Offener Stromkreis	1,17	0			
	0,0125	0,755	60,4	0,0068	0,0070	
	0,0050	0,480	96	0,0072		
	Offener Stromkreis	1,17	0			
4	Offener Stromkreis	0,825	0			
	0,0125	0,510	40,8	0,0070	0,00735	
	0,0050	0,343	68,6	0,0077		
	Offener Stromkreis	0,825	0			

Tabelle VII lehrt, dass der Widerstand der Schmelze in den Perioden der Entladung und Ladung merklich gleich ist (0,0071 gegen 0,0075 Ohm).

Prüfung des Faraday-Becquerel'schen Gesetzes. Die Menge Aluminium, die theoretisch durch ein Coulomb ausgeschieden wird, beträgt 0,0936 mg; die Ampèrestunde (3600 Coulombs) liefert daher 0,337 g Aluminium. In der Praxis erhält man jedoch, sofern die negative Elektrode aus Kohle besteht, kaum mehr als 80% des theoretischen Wertes. Dies kommt daher, dass sich das Aluminium nach Massgabe seiner Entstehung zum Teil wieder mit den an der positiven Elektrode abgeschiedenen Halogenen (Chlor, Fluor) rückverbindet und so im Elektrolyten zurückbehalten wird.

Benützt man jedoch an Stelle von Kohlen Eisenkathoden, so erreicht man mit Leichtigkeit die theoretische Ausbeute; ich erhielt z. B. bei einem Strome von 4000 Amp. während 22 Stunden, d. i. also durch 88000 Ampèrestunden 30 kg Aluminium, während der theoretische Wert

$$P = 88000 \times 0{,}337 = 29{,}656 \text{ kg}$$

beträgt. Das Aluminium verbindet sich in diesem Falle mit dem Kathodenmetalle zu Ferroaluminium, eine Legierung, die — bei einem Gehalt von 7% Eisen — weit weniger als reines Aluminium durch das Bad angegriffen wird.

Die Potentialdifferenz beträgt bei Kohlenkathoden 7,5, bei Eisenkathoden 7 Volt.

Im folgenden soll für beide Fälle die elektrische Energie berechnet werden, die von einem Strome von 4000 Amp. während 22 Stunden verbraucht wird, um hieraus und aus der während dieser Zeit abgeschiedenen Metallmenge den Kraftverbrauch pro kg Aluminium zu bestimmen.

Reines Aluminium.

Produktion P während 22 Stunden: 23,75 kg.

Elektrische Energie in Pferdekraftstunden:

$$\frac{7{,}5 \cdot 4000 \cdot 22}{9{,}81 \cdot 75} = 900 \text{ HP}^{\text{h}}.$$

Elektrischer Kraftverbrauch T pro kg Aluminium:

$$T = \frac{900}{23{,}75} = 38 \text{ HP}^{\text{h}}.$$

Ferroaluminium.

Produktion P in 22 Stunden: 29,656 kg.

Elektrische Energie in Pferdekraftstunden:

$$\frac{7 \cdot 4000 \cdot 22}{9{,}81 \cdot 75} = 840 \text{ HP}^{\text{h}}.$$

Elektrischer Kraftverbrauch T pro kg Aluminium:

$$T = \frac{840}{29{,}656} = 28 \text{ HP}^{h}.$$

Erforderliche Beschaffenheit des Apparates. Der Tiegel, der die Elektrolyten enthält, muss so beschaffen sein, dass er durch die Schmelze nicht angegriffen wird, da ja hierdurch einerseits die Reinheit des Aluminiums leiden, andererseits der Tiegel sehr bald gebrauchsunfähig werden würde. Auch vom ökonomischen Standpunkte ist es, will man reines Aluminium erzeugen, unbedingt nötig, den doppelten Angriff, den der Tiegel durch Hitze und von Seite der geschmolzenen Salze erfährt, auf ein Minimum einzuschränken oder, wenn möglich, ihn ganz und gar zu beheben.

Es ist bekannt, dass unreines Aluminium durch chemische Reagentien weit leichter korrodiert wird als reines Metall; dazu kommt noch der ungünstige Umstand, dass, während reines Aluminium bei Einwirkung von Reagentien normale Abnützung zeigt, welche die Dauerhaftigkeit der aus dem Metall erzeugten Gegenstände von vornherein annähernd bestimmen lässt, unreines Aluminium so unregelmässig angegriffen wird, dass ihm eine nur sehr beschränkte Brauchbarkeit zukommt. Die Verunreinigungen elektrolytisch dargestellten Aluminiums bestehen hauptsächlich aus Silicium, Eisen und Spuren von Kohlenstoff; während ihr Gehalt ursprünglich 1 % betrug, übersteigt derselbe heutzutage kaum 0,15 %. Ich lasse hier diesbezüglich einige recht instruktive Analysen folgen:

	1890	1893	1898
Silicium	0,90 %	0,25 %	0,02 %
Eisen	0,40 %	0,40 %	0,12 %
Aluminium	98,70 %	99,35 %	99,86 %
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Man erkennt, dass der Siliciumgehalt mit fortschreitender Vervollkommnung der Apparate stark sinkt, um schliesslich ganz vernachlässigt werden zu können, während der Eisengehalt wohl auch geringer geworden, aber immerhin noch recht erheblich bleibt. Diese eigentümliche Erscheinung hängt mit dem Ursprung genannter Beimengungen zusammen; denn während das Silicium hauptsächlich aus der Schmelze, den verschiedenen Zusätzen und den Elektrodenkohlen stammt, also aus Materialien, die in beliebiger Reinheit zu beschaffen sind, rührt der Eisengehalt vom Tiegel und seiner Armatur her und kann nur durch gewisse Vorrichtungen, die gleich näher beschrieben werden sollen, vermieden werden.

Technische Öfen. Von den drei Öfen Minetscher Konstruktion sei zunächst die

Erste Type beschrieben. Der Apparat (Fig. 42) besteht aus einem gusseisernen Schmelzgefäss *VV* von parallelipipedischer Form, das aussen durch Mauerwerk vor dem Angriff der überhitzten Gase geschützt ist; denn das Bad wird in diesem Falle nicht nur durch die Stromwärme, sondern auch durch künstliche Erhitzung seitens einer äusseren Wärmequelle im Schmelzflusse erhalten. Entfällt die Wärmezuführung von aussen, und sollen die zur Schmelzung nötigen Kalorien vom Strome allein geliefert werden, so dient die Mauerwerkauskleidung hauptsächlich dazu, den Ofen möglichst vor Abkühlung durch Strahlung zu bewahren.

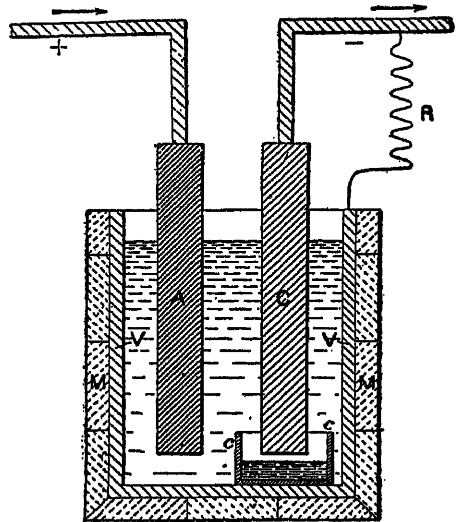


Fig. 42.

Als Elektroden kommen Kohlenstäbe zur Anwendung; die Kathode *C* ist unmittelbar über einem Tiegel *cc* angebracht, der aus demselben Kohlenmaterial besteht wie diese und den Zweck hat, das langsam an der Kathode herabfliessende Aluminium aufzunehmen. Um eine Einwirkung des Bades auf das Schmelzgefäss zu verhüten und so zu vermeiden, dass die Schmelze Eisensalze aufnehme, die alle durch den Strom leichter zersetzt würden als Aluminiumfluorid, werden die Tiegelwandungen mit Hilfe eines Widerstandes *R*, der so dimensioniert ist, dass durch ihn nur 5 % des Gesamtstromes fliessen, als Nebenschluss zur Kathode geschaltet. Durch diesen Kunstgriff sind die Innenwände des Schmelzgefässes vor jedem Angriffe geschützt, da sich längs derselben eine ungemein dünne Aluminiumschicht niederschlägt, die sich unaufhörlich erneuert. Mit diesem Ofen, der aus dem Jahre 1887 stammt, habe ich ein Aluminium gewonnen, das nur 0,51 % Verunreinigungen, und zwar 0,33 % Silicium und 0,18 % Eisen, enthielt.

Nichtsdestoweniger kann dieser Apparat keinen Anspruch auf technische Verwertbarkeit erheben, da das Metallgefäss *V* einer sehr schnellen Abnützung ausgesetzt ist, einerseits durch das Aluminium, das sich an dessen Innenseite niederschlägt und in die Wandungen eindringt, indem es eine im Vergleich zum Gusseisen leicht schmelzbare Legierung, Ferroaluminium, bildet, andererseits durch die Heizgase, die den Tiegel um-

spülen. Die Abnützung ist derart, dass bereits nach acht- bis zehntägigem Gange die Schmelze durchsickert und das Gefäss vollständig ausser Betrieb gesetzt werden muss.

Zweite Type. Bei diesem Ofen wird der Schmelzprozess nur durch die Stromwärme bewirkt. Der Tiegel besteht aus Metall und ist gleichfalls von parallelipipedischer Form. Er ist im Innern von einer Kohlenlage ausgekleidet, die als negative Elektrode dient (Fig. 43). Die Anode besteht aus einem oder mehreren gepressten Kohlenblöcken, die in der Mitte des Tiegels angeordnet sind.

Zu Beginn der Operation ist der Eisengehalt des ausgeschiedenen Aluminiums sehr gering; er kann bis 0,1—0,2 % sinken, da das Tiegelmaterial (gewöhnlich Gusseisen) infolge der erwähnten Ausfütterung mit der Schmelze anfangs nicht in Berührung kommt. Bei der hohen Temperatur jedoch, auf welche der Kohlenmantel gebracht wird (750—850°), bekommt dieser bald Poren, lässt die Schmelze durchsickern und vermittelt so schnell einen Kontakt zwischen dem Bade und dem metallenen Tiegel. Von diesem Moment an steht letzterer in elektrolytischer Verbindung mit der Anode *A* und es scheidet sich infolgedessen an ihm Aluminium ab und daneben auch Natrium, das ja bei dem bedeutenden Gehalt des Bades an Natriumchlorid gleichzeitig mit Aluminium ausfällt, sofern die elektromotorische Kraft an den Elektroden die Zersetzungsspannung des Kochsalzes, 4,35 Volt, überschreitet.

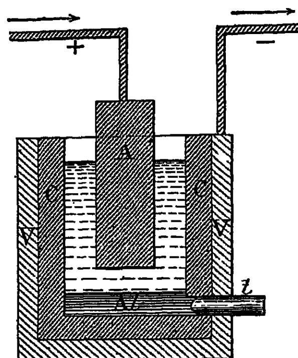


Fig. 43.

Wird das Natrium ausschliesslich an der Oberfläche der Kohlenauskleidung *CC* abgeschieden, so bringt dies weiter keinen Nachteil mit sich. Das Natriummetall reduziert das mit ihm in Berührung kommende Fluoraluminium und setzt so eine äquivalente Menge Aluminium in Freiheit. Entsteht jedoch das Natrium in den Poren zwischen Tiegelwandung und Kohlenmantel, so findet es in seiner unmittelbaren Nachbarschaft nicht genügende Menge Fluoraluminium vor, um sich mit demselben zu Fluornatrium und Aluminium umzusetzen, dringt daher in die mit Fluoraluminium durchtränkte Kohlenmasse ein, korrodiert sie und verwandelt sie schliesslich in Staub.

Das ausgeschiedene Aluminium sammelt sich am Boden des Tiegels an und wird durch das Abstichloch *t* abgezogen. Zu Anfang fast frei von allen Verunreinigungen, wird es bei fortschreitendem Betrieb eisen-

hältig. Manche Apparate dieser Type halten 30—40 Tage stand; andere werden fast sogleich unbrauchbar.

Ist das Aluminium zu Legierungen bestimmt, so kann dieser Ofen wenigstens in dieser Weise sehr vorteilhafte industrielle Verwertung finden, dass man den Tiegel aus jenem Metall oder aus einem jener Metalle anfertigt, die in die Legierung eintreten sollen. Der Übergang des Tiegelmaterials in die Schmelze während der Elektrolyse bringt natürlich in diesem Falle keine Unzukömmlichkeiten mit sich.

Dritte Type. Diese steht in der Mitte zwischen der ersten und zweiten Type. Die Wärmezufuhr wird ausschliesslich durch den Strom besorgt. Der metallene Tiegel (Fig. 44) ist auch hier mit einem Kohlenbelag ausgekleidet, dessen Stärke jedoch weit bedeutender ist als bei dem vorhergehenden Ofen, und der von den Elektroden vollkommen unabhängig ist. Das Aluminium fliesst längs der Kathode C ab und sammelt sich in einem Becken, das in der Mitte des Tiegelbodens ausgespart ist. Von da aus kann das Metall durch die Rinne t abgezogen werden.

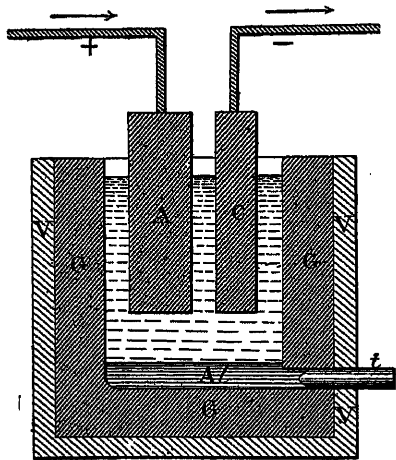


Fig. 44.

Da bei diesem Apparat die Auskleidung nicht der Sitz irgend eines elektrolytischen Vorganges ist, so gewinnt sie ungemein an Dauerhaftigkeit und Haltbarkeit. Dasselbe gilt auch für die metallene Tiegelwandung, die derart gekühlt werden kann, dass die Temperatur an ihrer Innenseite niedriger bleibt als die der Schmelze, so dass letztere nicht bis an die Tiegelwände vordringen kann. Da ferner zwischen Tiegel und Anode elektrolytisch keinerlei Verbindung herrscht, so bleibt die Schmelze frei von Eisengehalt, und ist die Bedingung für die Produktion sehr reinen Aluminiums von vornherein gegeben.

Soll das Aluminium zu Legierungen Verwendung finden, so kann, wie bei der zweiten Ofentype, der Tiegel passend aus einem der Metalle hergestellt werden, mit denen das Aluminium legiert werden soll.

Man kann ferner bei sehr starker Ausfütterung und bei guter Kühlung von aussen die Temperatur der Tiegelwände bis unter 500° erniedrigen, während die der Schmelze etwa 750° beträgt; unter diesen Bedingungen ist es sehr wohl möglich, den Tiegel aus Aluminium her-

zustellen, so dass man dann ein Metall erhalten kann, das als einzige Verunreinigung höchstens Spuren von Silicium aufweist.

Die räumliche Ausdehnung des Ofens ist bei der dritten Type nicht viel grösser als bei der zweiten. Will man, um gewisse Erhitzungserscheinungen zu vermeiden, die Anode so dimensionieren, dass nur ein Strom von 50 Amp. pro dm² Oberfläche hindurchgeht, so hat man wenigstens bezüglich der Kathode freies Spiel, nur darf hier die Stromdichte nicht so gross werden, dass eine übermässige Erhitzung der Kathode eintritt; die Stromdichte kann an der negativen Elektrode etwa zehnmal grösser sein als an der positiven, also etwa 500 Amp. pro dm² betragen. Man erkennt, dass die Anbringung der Kathode keine erhebliche Volumvergrösserung der dritten Type im Vergleich zur zweiten bedingt.

Erwähnenswert ist ferner, dass die Kathode sehr lange gebrauchsfähig bleibt; ich habe wiederholt Kathoden erst nach achttägigem Betrieb auswechseln brauchen. Die Anoden dagegen müssen gewöhnlich zweimal täglich erneuert werden; doch ist dies bei der dritten Ofentype ebensowohl der Fall wie bei der zweiten, so dass die letztbeschriebene Konstruktion alle Anforderungen eines industriellen Apparates in sich vereint.

Technische Daten. Benützt man eine äussere Wärmequelle, um das Bad im geschmolzenen Zustande zu erhalten — dies ist nur bei der ersten und zweiten Type der Fall — so beträgt die Potentialdifferenz an den Elektroden 5—6 Volt; arbeitet man ohne Wärmezufuhr von aussen, so schwankt die elektromotorische Kraft zwischen 7 und 8 Volt.

Tabelle VIII giebt die elektrolytischen Daten innerhalb weiter Stromvariationen.

Bei allen diesen Versuchen wurde die Potentialdifferenz an den Elektroden durch entsprechende Veränderungen der Ofen- und Elektrodendimensionen annähernd konstant gehalten. Bei einem Stromintervalle von 89—1500 Amp. schwankte bei der ersten Ofentype — während gleichzeitiger teilweiser Benützung einer äusseren Wärmequelle — die elektromotorische Kraft zwischen 4,55 und 6,35 Volt, der Nutzeffekt φ zwischen 52 und 75%, sofern Kohlenkathoden, und zwischen 51 und 82%, sofern Eisenelektroden zur Anwendung kamen. Bei der zweiten Type betrug die elektromotorische Kraft während eines Stromintervalles von 3000—4000 Amp. und bei Vermeidung jeder äusseren Anheizung 8,55 Volt bei Kohlenkathoden und 7,75 Volt bei Eisenkathoden — also bei nicht ausgefüttertem Ofenraum —, während der Nutzeffekt im ersten Falle 70%, im zweiten 90% des theoretischen Wertes erreichte.

Tabelle VIII.

Zeitpunkt des Versuches	Beschaffenheit der Kathode	Dauer des Versuches in Stunden	Stromstärke in Ampère	Potentialdifferenz an den Elektroden in Volt	Gewicht des abgeschiedenen Metalls in Gramm		Nutzeffekt $\varphi = \frac{p}{P}$
					gefunden p	theoretisch P	
Die Wärmezufuhr erfolgt teilweise durch Heizung von aussen. Erste Ofentype.							
1887							
7. Mai	Kohle	15	89	5,5	250	455	55 %
13. Juli	„	14	90	4	260	428	60 %
27. Sept.	Eisen	23	100	5,5	400	782	51 %
26. Nov.	Kohle	12	142	5,75	380	579	75 %
1888							
4. Februar	Kohle	13	180	6	500	796	62 %
4. August	„	12	360	6	1 000	1 460	68 %
1889							
30. Sept.	Kohle	20	700	5,6	2 600	4 760	54 %
20. Nov.	„	20	800	5,6	2 800	5 440	52 %
5. Dez.	Eisen	20	800	5,5	3 600	5 440	66 %
1890							
20. Januar	Eisen	7	975	6,1	1 900	2 320	82 %
10. Dez.	Kohle	22	1500	5,55	6 500	11 220	58 %
Die Wärmezufuhr erfolgt ausschliesslich durch Stromarbeit. Zweite Ofentype.							
1892	Kohle	24	3000	8,25	16 157	24 480	66 %
	Eisen	24	3000	7,75	20 074	24 480	82 %
1893	Kohle	24	3500	8,25	19 421	28 560	68 %
	Eisen	24	3500	7,75	24 276	28 560	85 %
1894	Kohle	24	4000	8,25	22 848	32 640	70 %
	Eisen	24	4000	7,75	29 376	32 640	90 %

Kraftverbrauch pro kg Aluminium.

Erste Ofentype; ein Teil der nötigen Wärme wird einer äusseren Wärmequelle entnommen.

Kohlenkathoden.

26. November 1887 . . . . 35 Pferdekräfte
10. Dezember 1890 . . . . 40 „

Eisenkathoden.

5. Dezember 1889 . . . . 33 Pferdekräfte
20. Januar 1890 . . . . 30 „

Zweite Ofentype; Erhitzung erfolgt ausschliesslich durch den Strom.

1894.

Kohlenkathode	42,5	Pferdekräfte
Eisenkathode	30,5	„

Fassen wir das Gesagte zusammen, so sehen wir, dass die Ausbeute bei beiden Öfen ungefähr die gleiche ist; doch steigt sie langsam mit steigender Stromstärke.

Verfahren von Héroult.

Die verschiedenen Ofenkonstruktionen dieses Forschers haben wir schon oben (siehe Seite 17) beschrieben. Was den Elektrolyten anbelangt, so verwendet Héroult eine Schmelze von Aluminium-Natrium-Doppelfluorid (Kryolith) ohne irgend einen Zusatz eines Salzes der Alkalien oder alkalischen Erden. Das durch die Elektrolyse zerlegte Aluminiumsalz wird durch wasserfreie Thonerde ersetzt, die der Schmelze, gemengt mit einigen Teilen Kryolith, während des Betriebes zugeführt wird.

Auf dem metallurgischen Kongresse, der im Jahre 1900 während der Weltausstellung in Paris tagte, hat Héroult in einer Debatte, welche die Aluminiumdarstellung zum Gegenstande hatte, das Wort ergriffen, um nach einigen Betrachtungen historischen Inhaltes über seine ersten Arbeiten zu berichten. Ich lasse diesen Teil seiner Ausführungen hier wörtlich folgen:

„Man kann sagen, dass der erste Gedanke eines technisch brauchbaren Verfahrens zur elektrometallurgischen Darstellung von Aluminium aus dem Jahre 1886 stammt. Bunsens und Devilles geglückte Versuche der elektrolytischen Zerlegung von Aluminiumchlorid hatten grosses und nachhaltiges Aufsehen hervorgerufen, auch lagen bereits zu jener Zeit dank der Arbeiten von Favre und Silbermann und der Berthelotschen Untersuchungen recht zuverlässige thermochemische Daten vor; und so bedurfte es — wir stehen ja bereits in der Zeit nach der Erfindung der Dynamomaschine — nur eines Schrittes, um dahin zu gelangen, wo wir heute stehen, waren doch auch die Ausgangsmaterialien für die Aluminiumfabrikation, Thonerde und Kryolith, bereits allgemein bekannt.

Durch diese Erwägungen geleitet, kam ich zur Überzeugung, dass die elektrolytische Darstellung von Aluminium nur eine Frage der Zeit sei. Ich versuchte es zunächst mit wässrigen Lösungen; doch da diese Experimente alle fehlschlugen, ging ich alsbald zur Elektrolyse geschmolzener Halogensalze über.

Wir dürfen nicht vergessen, dass damals die elektrische Industrie eben erst in Entwicklung begriffen war. Sich Kohlen zu verschaffen, deren Stärke mehr als 50 mm betrug, war damals noch nicht

möglich. Die wenigen Tiegel, die in Laboratorien und Fabriken zur Verfügung standen, waren durch Aushöhlung rotierender Retortenkohle erzeugt.

Nach zahlreichen Misserfolgen machte ich einmal die Beobachtung, dass bei einem Versuche, geschmolzenen Kryolith zu elektrolysieren, die Eisenkathode Risse bekam und den Inhalt des Tiegels durchfliessen liess. Die Temperatur, bei welcher ich damals arbeitete, und der Strom, den ich einigen Bunsenelementen entnahm, konnten mir nicht erklären, wie Eisen unter diesen Verhältnissen schmelzen konnte. Eine genaue Untersuchung der Kathodenreste führte mich zur Vermutung, dass sich eine Legierung gebildet haben mochte, und als ich einige Tage hierauf durch Zusatz von Aluminium-Natrium-Doppelchlorid die Temperatur des Elektrolyten zu erniedrigen suchte, konnte ich zu meiner Überraschung konstatieren, dass die Kohlenanode deutliche Spuren eines Angriffes zeigte. Ich schloss hieraus, dass hier ein Oxyd im Spiele sei, dessen Reduktion auf Kosten der Anode stattgefunden haben musste. Ich prüfte diese Vermutung und fand in der That, dass das Aluminium-Natrium-Doppelchlorid beträchtliche Mengen Thonerde enthielt, die von der durch Feuchtigkeit bewirkten Zersetzung des Chlorids herrührten. Nun war der Weg gegeben, um zu einem technisch verwertbaren Aluminiumverfahren zu gelangen. Immerhin war die Sache schwieriger, als man denken sollte, doch will ich über die nicht gerade abwechslungsreichen Details der weiteren Versuche hinweggehen.

Meine praktischen Kenntnisse aus Chemie waren damals die eines dreiundzwanzigjährigen Studenten; Spezialkenntnisse besass ich so gut wie gar keine. Unter diesen Bedingungen ist es wohl selbstverständlich, dass ich, nachdem ich mein erstes Patent genommen, Rat und Unterstützung seitens jener Männer suchte, die damals als Autoritäten in dem betreffenden Gebiete galten. Pechiney (Salindre), an den ich zunächst herantrat, erklärte mir: das Aluminium sei ein Metall von beschränkter Verwendbarkeit, höchstens könne es zu Operngläsern benützt werden, und ob ich nun das Kilogramm zu 10 oder 100 Francs verkaufen würde, ich würde nicht ein Kilogramm mehr absetzen können. Anders stünde die Sache mit Aluminiumbronze, von der beträchtliche Mengen in den Handel kommen wenn ich es billig erzeugen könnte, so würde ich ohne Zweifel auf meine Rechnung kommen.

Ich hatte schon diesbezüglich einige erfolgreiche Versuche unternommen, und so liess ich denn vorerst die Darstellung reinen Aluminiums bei Seite und wendete mich einer Reihe neuer Arbeiten zu, die im Jahre 1887 zu einem Zusatzpatente meiner ursprünglichen Patentschrift führten.

In diesem Zusatzpatente wurde ein System von elektrischen Öfen und ein Verfahren beschrieben, welches eine kontinuierliche Darstellung von Legierungen des Aluminiums und überhaupt aller schwer schmelz- und reduzierbaren Metalle ermöglicht.

Obwohl meiner Erfindung die elektrischen Öfen von Siemens und Cowles zeitlich vorausgingen, so hatte doch auch mein Ofen besondere Eigentümlichkeiten, wie die Abstichöffnung u. s. w., die in alle elektrometallurgische Betriebe übergingen. Ich erinnere nur daran, dass beispielsweise sämtliche Carbidfabriken Kohlentiegel mit beweglicher Elektrode und Abstichloch eingeführt haben.

Als meine Arbeiten an diesem Punkte angelangt waren, ging ich nach der Schweiz, wo ich mich ein Jahr lang fast ausschliesslich mit Aluminiumbronze beschäftigte. Doch erkannte ich bald, dass der Schwerpunkt der Frage nicht hierin, sondern in der Darstellung reinen Aluminiums liege, und so nahm ich denn in Gemeinschaft mit Dr. Kiliani das Verfahren von 1886 wieder auf.

Ich möchte mir hier erlauben, zu der so viel bestrittenen Frage nach der Theorie der Reaktion Stellung zu nehmen. Mehrere Forscher behaupten, dass die Elektrolyse nicht in der Zersetzung der Thonerde bestehe, im Widerspruch zu meinem Patente, in welchem ich ausdrücklich von der Elektrolyse der Thonerde spreche. Ich habe nachweisen können, dass die Thonerde elektrolysierbar sei, indem es mir gelang, sie im Lichtbogen zu schmelzen und bei fortgesetztem Stromdurchgang zu zersetzen.

Allerdings erhielt ich nur eine geringe Ausbeute an Metall (einige hundert Gramm), doch ist jeder Irrtum diesbezüglich ausgeschlossen, und wir müssen daher notwendig folgern, dass bei meinen Versuchen einfach Elektrolyse von Thonerde stattgefunden hat. In der That, zersetzen wir durch den Strom reinen Kryolith, so erhalten wir Aluminium, nicht aber auch Fluor. Letzteres bildet mit Natriumfluorid, das ja infolge der Zerlegung des Fluoraluminiums im Überschuss vorhanden ist, eine Verbindung, die bei der betreffenden Temperatur noch beständig ist. Sie lässt sich nachweisen, indem man die erkaltete Masse zerreibt und sie mit Wasser digeriert. Man erhält dadurch einen unlöslichen Anteil, der alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Kryoliths zeigt, und einen löslichen, der nichts anderes ist als saures Natriumfluorid. Arbeitet man jedoch bei hoher Temperatur, so erhält man kein Aluminium, sondern Natrium, das sich in reichlichen Dämpfen entwickelt.

Aus diesen Versuchen muss der Schluss gezogen werden, dass sich an der Kathode durch die Elektrolyse primär Natrium abscheidet, welches dann seinerseits im geschmolzenen Zustande Fluoraluminium reduziert.

In diesem Falle tritt also an der Kathode nur Aluminium auf. Steigt dagegen die Temperatur, so entwickeln sich an der negativen Elektrode Natriumdämpfe, und Reduktion von Aluminiumfluorid findet nicht statt. Auf Grund dieser Annahme lässt sich die Rolle der Thonerde leicht erklären. Wir haben einerseits eine geschmolzene Verbindung, die Fluor im Überschuss enthält, andererseits Thonerde und Kohle. Sind nun die Bildungswärmen von Thonerde und Aluminiumfluorid von gleicher Grössenordnung, so spricht für die Umsetzung des Oxyds der Umstand, dass hierbei Sauerstoff frei wird, der, sobald er mit der Anode in Kontakt tritt, dieselbe angreift."

Verwertung der Héroultschen Patente. Héroultsche Anlagen finden sich in Frankreich, in der Schweiz, in Deutschland, Österreich und in England. In Frankreich ist es die „Société Electro-métallurgique Française", die das Héroultsche Verfahren ausbeutet. Diese Gesellschaft wurde von Gustave Munerel gegründet und hat sich unter der Leitung von Emile Vielhomme bedeutend entwickelt. In Paris ist M. Dreyfus ihr Repräsentant. Der Direktor der Anlage in La Praz ist Victor Arnould. Die Gesellschaft besitzt zwei Fabriken mit Wasserkraft, die eine in Froges (Isère), die andere in La Praz (Savoyen). In beiden Anlagen werden Kohlenelektroden und Elektrolyt-Aluminium dargestellt. Ferner gehört ihr eine Fabrik chemischer Produkte in Gardannes (Bouches du Rhône), wo Thonerde gewonnen wird.

Für die Schweiz, für Deutschland und für Österreich sind die Héroultschen Patente im Besitze der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft zu Neuhausen, die in Neuhausen (Schweiz), in Rheinfelden (Baden) und in Lend-Gastein (Österreich) nach diesem Verfahren arbeitet. Die Thonerde bezieht die Gesellschaft aus der Fabrik Bergius in Schlesien.

In England ist es die British Aluminium Company, welche die Licenz für die Héroultschen Patente erworben hat. Ihr gehört eine Anlage (Wasserkraft) in Foyers (Schottland) und eine Thonerdefabrik in Larne-Harbour (Irland), ferner Fabriken in Greenock und Milton-on-Trent, wo Elektroden und Aluminiumplatten erzeugt werden.

Unter den Persönlichkeiten, die in technischer und finanzieller Hinsicht Héroult gefördert haben, seien genannt: Gustave Naville, Direktor von Escher Wyss, und Oberst Huber der Maschinenfabrik Oerlikon, welche beide die Schweizerische Metallurgische Gesellschaft gegründet und die erste Aluminiumfabrik in der Schweiz (Neuhausen bei Schaffhausen) eingerichtet haben; ferner Dr. Kiliani, Frei aus Neuhausen und Fabrikdirektor Schindler.

Die englische Gesellschaft wurde von Ristori gegründet, mit Unterstützung seitens Sir William Thomson's, späteren Lord Kelvin's.

Verfahren von Hall.

Dieses Verfahren gleicht den beiden vorhergehenden. Zum Unterschiede von dem Héroultschen Patente wird hier das Aluminium-Natrium-Doppelfluorid nicht rein angewendet, sondern, ähnlich dem Minetschen Prozesse, gemischt mit wechselnden Mengen von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden. Als Zusätze kommen in Betracht: die Chloride

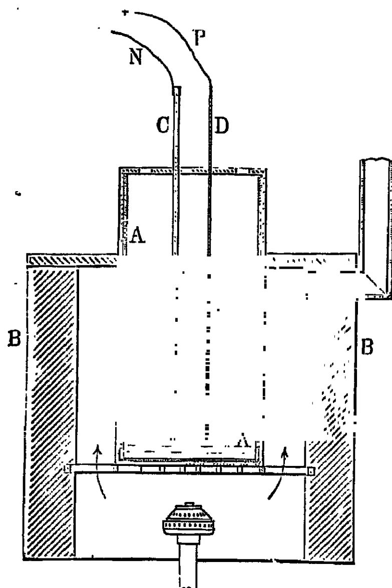


Fig. 45.

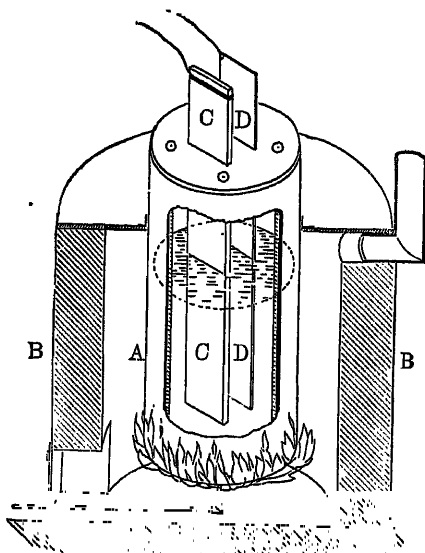


Fig. 46.

des Kaliums, Natriums, Lithiums und die Fluoride von Natrium, Lithium oder Calcium. Diese verschiedenen Beimengungen bezwecken, die Schmelztemperatur des Elektrolyten herabzudrücken, um so schon bei tieferer Temperatur ein leichtflüssiges Bad zu erhalten.[1])

Hall hat eine grosse Anzahl Apparate konstruiert, die sich in drei Hauptgruppen zusammenfassen lassen. Fig. 45 stellt den Vertikalschnitt, Fig. 46 die Totalansicht eines Ofens der ersten Type dar, in welchem nach Angabe des Erfinders Aluminium durch Elektrolyse einer Lösung von Thonerde in Natrium- (oder Kalium)-Aluminium-Doppelfluorid gewonnen werden soll.

---

1) U. St. A. P. vom 9. Juli 1886. Amerk. Patente 400766 und 400664 vom 2. April 1889.

Die Elektroden *C* und *D* sind aus Kohle; das Gefäss *AA*, welches den Elektrolyten enthält, besteht aus Thon oder Stahl, es ist im Innern mit einer Kohlenschichte ausgekleidet, welche es gegen den ätzenden Angriff der geschmolzenen Thonerde schützt.

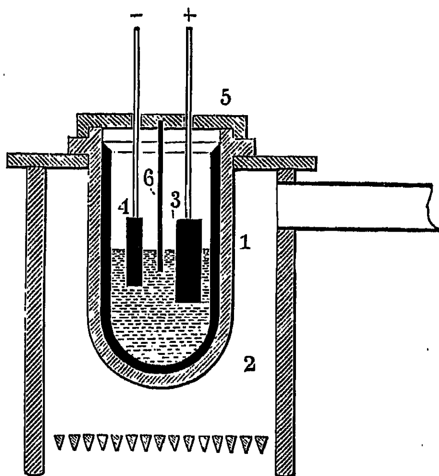


Fig. 47.

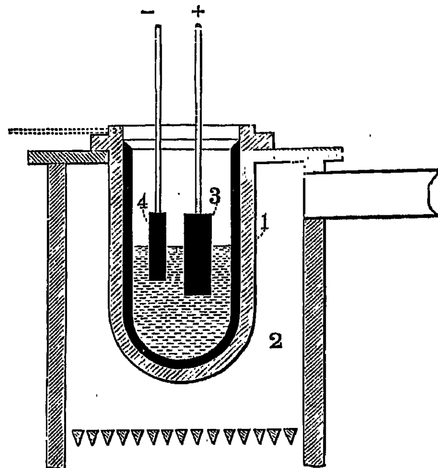


Fig. 48.

Die Fig. 47 und 48 reproduzieren zwei andere Ofentypen Hallscher Konstruktion; in Fig. 47 sind beide Elektroden durch eine Zwischenwand getrennt, in Fig. 48 ist dies nicht der Fall.

In einer dritten Gruppe Hallscher Öfen bildet das Schmelzgefäss zugleich eine der Elektroden (Fig. 49 und 50).

Alle diese Apparate waren ursprünglich für äussere Heizung eingerichtet; meines Wissens ist man jedoch in den letzten Jahren von derselben abgekommen.

Das Verfahren von Hall wird in Pittsburg (Vereinigte Staaten) und in Saint-Michel-de-Maurienne (Frankreich) ausgebeutet.

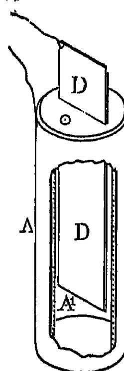


Fig. 49.

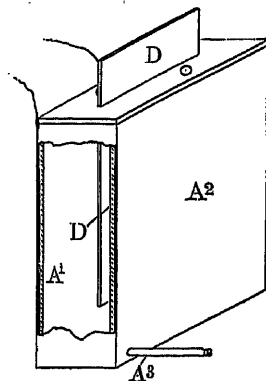


Fig. 50.

Im folgenden sollen noch einzelne Verfahren angeführt werden, die zwar eine industrielle Verwertung nicht gefunden haben, dennoch aber, besonders im Hinblick auf die Anordnung einzelner Apparatenteile, einiges Interesse beanspruchen.

Verfahren von J. B. Hall. Der Eisentiegel ist hier innen mit Kohle ausgekleidet und dient als Kathode. Als Elektrolyt wird eine Schmelze aus den Chloriden des Aluminiums, Natriums und Lithiums verwendet. Die in der Mitte des Apparates befindliche thonerdehältige Anode besorgt die Thonerdeergänzung.

Verfahren von Berg. Eine Mischung aus Aluminiumerz (z. B. Kryolith und Bauxit), Kohle und Alkalinitrat (oder Alkalisulfid) wird bei niedriger Spannung elektrolysiert. Das Nitrat oder Sulfid soll die Trennung des aus der Thonerde durch Reduktion mit Kohle entstehenden Aluminiums von den begleitenden Verunreinigungen, Eisen, Silicium u. s. w., bezwecken, welch letztere aus der Gangart des Erzes oder dem Tiegelmaterial stammen. Das weniger oxydierbare Aluminium wird dabei nicht angegriffen.

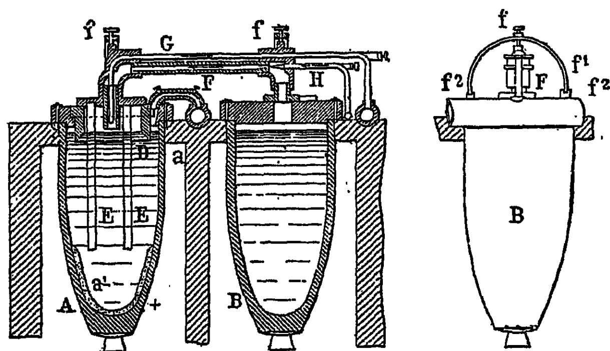


Fig. 51.

Verfahren von Bull (Fig. 51). *A* und *B* sind zwei hintereinander geschaltete Graphittiegel, die mittels Gasfeuerung geheizt werden. Im Tiegel *A* wird Kochsalz oder Chlorkalium geschmolzen, in *B* Aluminiumchlorid verflüchtigt. Die Schmelze wird im Tiegel *A* der Elektrolyse unterworfen, wobei die positive Elektrode von den Tiegelwänden, die negative von den Graphitstiften *EE* gebildet wird.

Der Gang der Operation ist folgender: Unter der Wirkung des Stromes bildet sich im Tiegel *A* Natrium, auf welches die aus *B* stammenden Aluminiumchloriddämpfe einwirken gelassen werden. Die Reaktion ist sehr lebhaft; das Aluminium sammelt sich am Boden des Tiegels über einer Schichte reiner Thonerde *a'* an und wird auf diese Weise von der Einwirkung der sich nur an dem oberen Teile der Tiegelwände entwickelnden Chlordämpfe geschützt. Das Metall wird alle vier bis fünf Tage abgezogen, das Chlor wird mittels geeigneter, aus der Zeichnung ersichtlicher Rohre in ein Sammelrohr geleitet, in welchem ein Dampfstrahl die Zirkulation erhält.

Um die Aluminiumchloriddämpfe von *B* nach *A* zu drücken und um ihre Reduktion zu beschleunigen, wird bei *H* ein Wasserstoffstrahl eingeblasen, der dadurch erzeugt wird, dass Wasserdampf über Natrium geleitet und so zersetzt wird. Man führt daher die Operation derart, dass im Tiegel *A* mehr Natrium entsteht als zur Zerlegung des von *B* kommenden Chloraluminiums nötig ist. Die Natriumdämpfe werden durch das Rohr *G* nach *T* geführt, wo sie sich kondensieren.

Verfahren von Daniel. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem Devilleschen nur dadurch, dass hier infolge Regeneration des Aluminium-Natriumdoppelsalzes ein kontinuierlicher Betrieb vorgesehen ist. Fig. 52 giebt die Details des Tiegels, der das geschmolzene Aluminiumchlorid enthält, Fig. 53 die Totalansicht. Die Tiegel *B*, die mit dem Aluminiumsalze beschickt werden, haben die Gestalt von Eisentrögen und

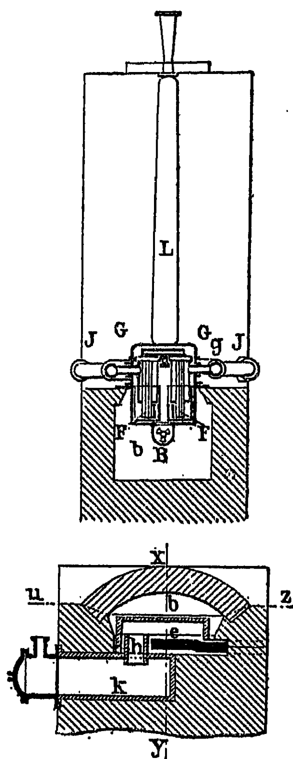


Fig. 52.

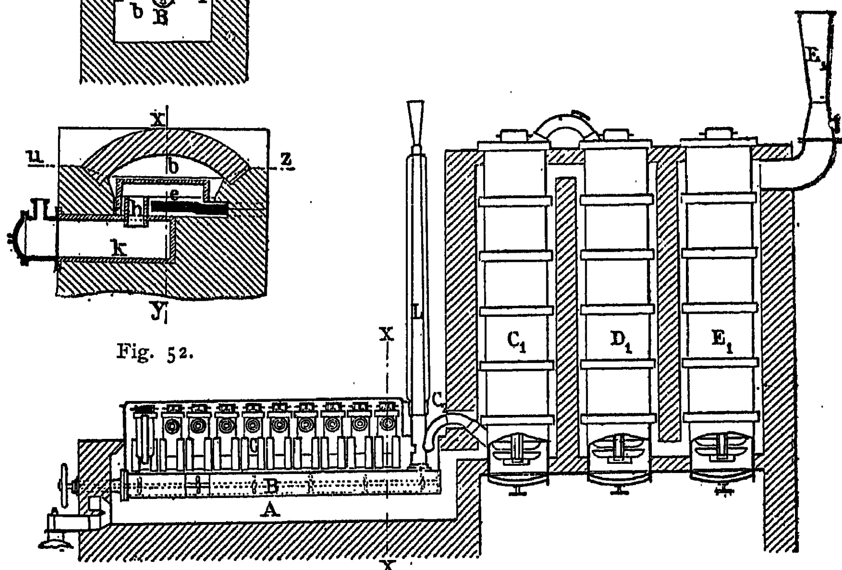


Fig. 53.

werden durch Flammengase (*A*) geheizt; in jeden von ihnen wird eine Reihe von Zellen eingehängt, in denen sich die Kohlenanoden und die Metallkathoden befinden, welch letztere grösstenteils aus Aluminium bestehen und die von den Anoden durch die Porzellancylinder *G* getrennt sind. Bei der Elektrolyse scheidet sich das Aluminium an der Kathode ab, während das

sich an der Anode entwickelnde Chlor, gemischt mit Chloraluminiumdampf, durch das Rohre *g* entweicht, um zunächst in den Kolonnenapparat C_1 D_1 einzuströmen. Letzterer besteht aus einer Anzahl von Fächern, die mit einer Mischung von Thonerde und trockener, grobkörniger Kohle beschickt sind. Das Chlor verwandelt die Thonerde in Chlorid, welches, in das Bad *B* zurückgebracht, dort mit dem überschüssigen Natriumchlorid das Doppelsalz rückbildet. Die dritte Kolonne E_1 hat nur den Zweck, die für die beiden anderen Türme C_1 und D_1 bestimmte Thonerde und Kohle vorzutrocknen. — Die Heizung des Kolonnenapparates wird durch Feuergase bewirkt, deren Zug durch einen Dampfinjektor geregelt ist. — Der Schraubenrührer *b* sorgt für gründliche Durchmischung der Schmelze während der Elektrolyse.

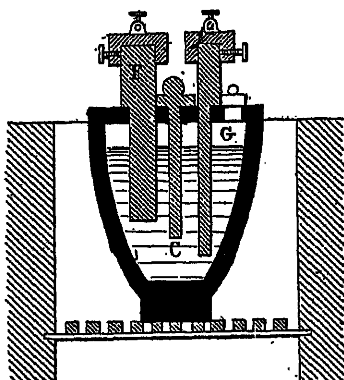


Fig. 54.

Verfahren von Dhiel. Man mischt Alaun, Fluornatrium, Calcium- oder Magnesiumchlorid und Natriumsulfat in genügender Menge, um durch doppelte Umsetzung Aluminium-Natrium-Doppelfluorid und Alkalisulfate zu erhalten, welch letztere man durch Waschen entfernt. Das Fluorid wird mit Natriumchlorid und Flussspath geschmolzen, und die geschmolzene Masse der Elektrolyse unterworfen.

Fig. 54 stellt den Tiegel dar, wie er von Dhiel vorzugsweise benützt wurde. Die Anode *F* besteht aus Kohle; will man reines Aluminium erhalten, so wird auch als Kathode Kohle verwendet, anderenfalls Kupfer oder Eisen, je nach der Legierung, die dargestellt werden soll. *c* ist eine Scheidewand, welche beide Elektroden trennt.

Verfahren von Douglas-Dixon. Dieses Patent ist ganz analog dem Bullschen, mit dem einzigen Unterschiede, dass als reduzierendes Metall Magnesium zur Anwendung kommt. Zu diesem Zwecke elektrolysiert man eine Mischung von 35 Teilen $MgCl_2$, 25 Teilen KCl, 40 Teilen NaCl, versetzt mit 3—5 % Aluminium-Natrium-Doppelfluorid. Vor der Elektrolyse wird das Gemenge in einem Tiegel zum Schmelzen auf etwa 800° erhitzt.

Die Elektrodenspannung beträgt 7—8 Volt. $MgCl_2$ zersetzt sich in Magnesium, das an die Oberfläche der Schmelze emporsteigt, und in Chlor, welches durch Öffnungen, die oben am Tiegel angebracht sind, entweicht und in eine Retorte strömt, in der sich eine Mischung von

Thonerde, Kohle und Kochsalz befindet. Die Thonerde wird durch Chlor zersetzt unter Bildung von Chloraluminium, das sich mit Natriumchlorid zum Doppelsalze verbindet. Die Reaktion drückt sich durch die Gleichung aus:



$$3\,C + 6\,Cl + Al_2\,O_3 + 6\,NaCl = Al_2\,Cl_6 \cdot 6\,NaCl + 3\,CO.$$

Die Temperatur wird genügend hoch gehalten, um das Chlorid zu schmelzen, ohne es zu verflüchtigen. Gelangt es nun in diesem Zustande

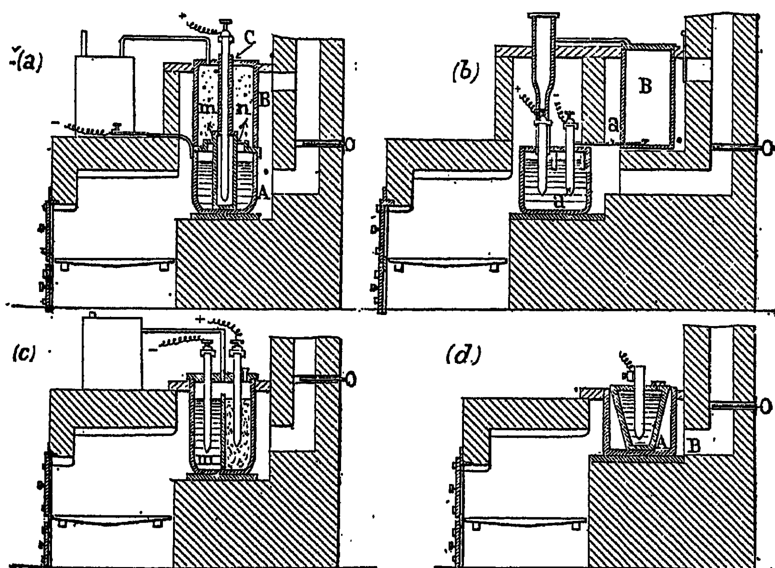
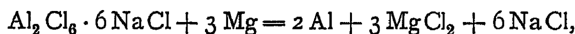


Fig. 55.

in den Tiegel, so wird es von dem an der Oberfläche des Bades schwimmenden Magnesium reduziert, nach der Gleichung



$$Al_2\,Cl_6 \cdot 6\,NaCl + 3\,Mg = 2\,Al + 3\,MgCl_2 + 6\,NaCl,$$

unter gleichzeitiger Regeneration von Magnesiumchlorid, das in der Schmelze verbleibt. In Fig. 55 zeigt Skizze a den Apparat, wie er für das genannte Verfahren in Verwendung steht. Der Graphittiegel *A* befindet sich auf einem Roste unmittelbar unter der Retorte *B*. Diese kommuniziert mit einem Kondensator, der das Kohlenoxyd und die sich entwickelnden flüchtigen Chloride aufnimmt.

Eine modifizierte Anordnung ist aus b ersichtlich. Während vorhin der Tiegel gleichzeitig Kathode war, ist dies hier nicht der Fall. Hier ist der Stift *a* negative Elektrode. Die Retorte befindet sich seitlich vom Tiegel und ist mit ihm durch das Rohr *a'* verbunden.

Bei c ist die Mischung von Thonerde und Kohle nur durch die poröse Scheidewand *m* vom reduzierenden Bade getrennt, so dass das Aluminiumchlorid, das durch das sich an der Anode entwickelnde Chlor gebildet wird, unmittelbar an der Oberfläche des Bades reduziert wird.

Wesentlich anders erfolgt der Reduktionsprozess nach der Anordnung d. Der Tiegel *A* enthält die Schmelze, die aus 95 Teilen Magnesiumchlorid, 75 Teilen Chlorkalium und 6—7 % Flussspat besteht. Retorte *B* enthält die Thonerde, die durch das an der Tiegelwandung — der Tiegel ist hier wieder Kathode — ausgeschiedene Magnesium reduziert wird:



$$3\,Mg + Al_2O_3 = Al_2 + 3\,MgO.$$

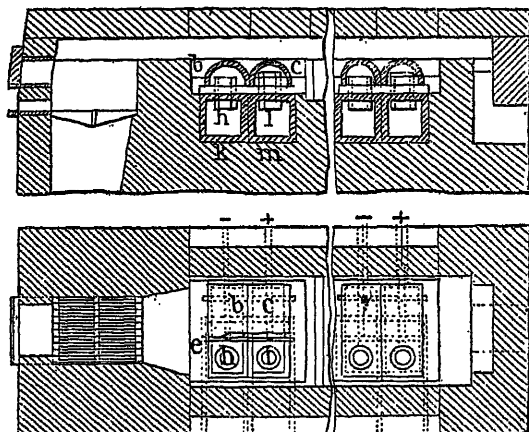


Fig. 56.

Das Aluminium sammelt sich am Boden der Retorte *B*, während die Magnesia im Tiegel *A* Magnesiumchlorid zurückbildet, das dann von neuem zersetzt wird.

Verfahren von Hampes, Kleiner. Dieses beruht auf der Elektrolyse von Alumininium-Natrium-Doppelfluorid (Kryolith), für sich oder gemischt mit einem Salz der Alkalien oder alkalischen Erden. Das Bad wird zunächst im Lichtbogen geschmolzen und weiterhin durch den Strom selbst im schmelzflüssigen Zustande erhalten.

Verfahren von Omlot, Bottiger und Seidler (Fig. 56). Aluminiumhalogensalze werden geschmolzen und elektrolysiert. Ein besonderes Merkmal dieses Patentes, nach welchem in Crossnitz gearbeitet worden sein soll, liegt in der Verwendung von Muffeln *b*, *c* ohne Boden, die in die Schmelze tauchen und von denen die eine die positive, die andere die negative Elektrode enthält; beide Elektroden reichen gleich tief in

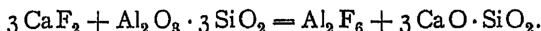
das Bad, das durch eine äussere Wärmequelle im Schmelzflusse erhalten wird.

Die Halogene entweichen durch die Öffnung *l*. Die Muffeln bestehen aus Chamotte mit Kohlenverkleidung und sind luftdicht verkittet; ein indifferentes Gas sorgt für Luftausschluss.

Verfahren von Roger. Im Laufe seiner Untersuchungen über die Darstellung von Aluminium soll Roger dahin geführt worden sein, dem Aluminiumsalz eine Legierung von Blei und Natrium zuzumischen; dieser Kunstgriff soll nach Angabe des Erfinders die Ausbeute bedeutend erhöhen.

Die Blei-Natrium-Legierung wird durch Elektrolyse einer Kochsalzschmelze erhalten, mit geschmolzenem Blei als Kathode.

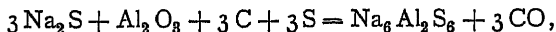
Verfahren von Lossier. Dieses Verfahren beruht auf Elektrolyse von Aluminiumfluorid, das in der Schmelze auf chemischem Wege gebildet wird. Lossier führt zu diesem Zwecke in die Schmelze ein Gemenge von Fluorcalcium und Aluminiumsilikat ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) ein, das sich bei der herrschenden Temperatur zu Aluminiumfluorid, welches elektrolysiert werden soll, und Calciumsilikat, das im Bade schwimmen bleibt, umsetzt:



$$3CaF_2 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 = Al_2F_6 + 3CaO \cdot SiO_2.$$

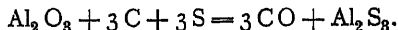
Das erhaltene Metall schliesst beträchtliche Mengen Silicium ein. Da unter den obwaltenden Umständen die Dichte der Schmelze grösser ist als die des Aluminiums, so sinkt letzteres nicht unter, sondern steigt an die Oberfläche des Elektrolyten, und man erleidet hiedurch grosse Verluste an Metall, da dasselbe nicht schnell genug vereinigt werden kann, um es vor Oxydation zu schützen.

Verfahren von Bucherer[1] und **der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft**[2]. Beide Patente, die aus demselben Jahre (1890) datieren, beruhen auf der Abscheidung von Aluminium aus einer schmelzflüssigen Lösung von Aluminiumsulfid in Chloralkalien. Nach Bucherer kann Thonerde auf zweifache Weise in das Aluminium-Natrium-Doppelsulfid verwandelt werden; entweder indem man Thonerde in der Hitze mit Natriumsulfid, Kohle und Schwefel behandelt:



$$3Na_2S + Al_2O_3 + 3C + 3S = Na_6Al_2S_6 + 3CO,$$

oder bei Weissglut, durch Einwirkung von Kohle und Schwefel auf das Oxyd[3]:



$$Al_2O_3 + 3C + 3S = 3CO + Al_2S_3.$$

---

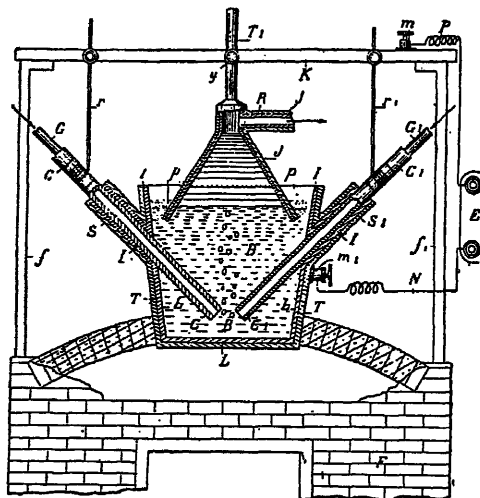
1) D. R. P. Nr. 63 995 vom 18. November 1890.

2) D. R. P. Nr. 69 909 vom 18. November 1890.

3) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1892.

Die so erhaltenen Sulfide werden in geschmolzenen Chloralkalien gelöst und der Elektrolyse unterworfen. Wird die nötige Reaktionswärme durch den elektrischen Strom allein geliefert, so beträgt die Spannung 5 Volt; wird dagegen ein Teil der Wärme von aussen zugeführt, so genügen 2,3 bis 3 Volt.

Verfahren von Péniakoff und Gooch. Auch hier handelt es sich um die elektrische Zerlegung von Aluminiumsulfid. Über den Péniakoffschen Prozess zur Aluminiumgewinnung besitzen wir allerdings nur sehr spärliche Daten, so dass wir uns mit dem diesbezüglichen Hinweise begnügen müssen.


Fig. 57.

Viel bekannter und auch jüngeren Datums ist das Verfahren von Gooch, das auf der Elektrolyse von Aluminiumsulfid beruht, und letzteres im elektrolytischen Bade auf Kosten der darin gelösten Thonerde darstellt. Der Erfinder verwendet eine Mischung von Fluornatrium und Aluminiumchlorid. Er ergänzt die Schmelze durch Thonerdezusatz und leitet einen Strom von Schwefelkohlenstoff hindurch. Dieser lässt sich nach Gooch unmittelbar vor der Einführung in den Elektrolyten dadurch herstellen, dass Schwefeldämpfe über eine zur Rotglut gebrachte dicke Kohlenschichte geleitet werden, doch ist es vorzuziehen, den Schwefelkohlenstoff unabhängig von der Elektrolyse im voraus zu erzeugen. Übrigens glaubt Gooch, den Schwefelkohlenstoff durch jede andere Schwefelverbindung, z. B. auch durch Schwefelwasserstoff ersetzen zu können.

Die im Bade gelöste Thonerde wird durch das Gas in das Sulfid verwandelt, und letzteres sogleich durch den elektrischen Strom unter Ausscheidung von Aluminium zersetzt.

Der vom Erfinder in seinem englischen Patente (Nr. 16555 vom 15. August 1899) beschriebene Apparat ist in Fig. 57 abgebildet.

T ist ein eiserner Tiegel, dessen Boden und Wände bis zur Höhe der Anoden mit einer Kohlenschichte ausgekleidet sind. Die Wände oberhalb der Anoden und die Rohre *ss'*, in denen die Anoden *cc'* gleiten,

sind mit Thonerde ausgefüttert, so dass die Anoden in den Tiegel isoliert eingeführt sind. Die Anoden sind mit dem positiven Pole der Dynamo durch die Stifte rr', den Barren K und das Kabel P verbunden. Klemme m' und Kabel N vermitteln den Anschluss des Tiegels an den negativen Maschinenpol.

Die Anoden sind hohl und mit Rohransätzen GG' versehen, die zum Einleiten von Schwefelkohlenstoff dienen. Der Helm J, oberhalb des Tiegels, besteht aus Eisen mit Kohlenausfütterung. R ist ein Abzugsrohr. Getragen wird dieser schornsteinartige Aufsatz durch den Balken T', der an dem Barren K durch die Druckschraube y befestigt werden kann. Während der Elektrolyse taucht der Helm ein wenig in die Schmelze ein, deren frei bleibende Oberfläche mit einer Kohlenschichte p bedeckt ist.

Soll der Apparat in Gang gesetzt werden, so wird zunächst eine Mischung von Aluminiumchlorid und Natriumfluorid im Tiegel eingeschmolzen, dann wird Thonerde zugesetzt und Schwefelkohlenstoff eingeleitet. Durch dessen Einwirkung entsteht, wie schon oben bemerkt, aus Thonerde Aluminiumsulfid, das sich in der Schmelze löst, ferner Kohlenoxyd und Kohlenoxysulfid, die durch das Abzugsrohr R entweichen.

Durch den elektrischen Strom wird das Sulfid zersetzt, an den Wandungen des Tiegels scheidet sich Aluminium ab, das sich am Tiegelboden ansammelt, während Schwefel entweicht. Die Regenerierung des Schwefelkohlenstoffes erfolgt nach einem besonderen, im Patente beschriebenen Verfahren.

Der Erfinder behauptet ferner, auch bei der Elektrolyse einer Mischung von Aluminium- und Alkalifluorid, bei Zusatz von Thonerde und Einleiten von Schwefelkohlenstoff, sehr gute Resultate erzielt zu haben. — Technische Verwertung scheint das Goochsche Verfahren bisher nicht gefunden zu haben.

Zweiter Teil.

Das Aluminium und seine Legierungen. Seine Bearbeitungs- und Verwendungsarten.

A. Aluminiumindustrie.

Seit dem Jahre 1889 hat das Aluminium — den zahlreichen gegenteiligen Behauptungen zu trotz — eine ganz ungemeine Ausdehnung im Handel und in der Industrie gewonnen; es findet heutzutage in allen Formen und Dimensionen Verwendung, vom Fingerhut, von Visitkarten u. s. w. angefangen, die nur Bruchteile eines Grammes wiegen, bis zu Gegenständen von mehreren Tonnen Gewicht, so zu Schiffsschrauben und dergl.

Unter den Metallen, mit denen das Aluminium legiert wird, sind hauptsächlich Eisen, Kupfer, Nickel und Neusilber zu nennen. Die Form, in der es für sich oder als Legierung zur Anwendung gelangt, ist sehr mannigfaltig; es kommt stab-, draht-, blech-, rohr- und pulverförmiges Aluminium in den Handel.

Der Gehalt an Eisen soll 2 % nicht übersteigen, andere Metalle können bis zu 3—6 % zugegen sein. Die Legierungen besitzen eine Zugfestigkeit von 25—35 kg pro mm^2, bei einer Längenausdehnung von 5—10 %; das reine Metall zeigt dagegen geglüht eine Festigkeit von bloss 15—20 kg pro mm^2, bei einer Längenausdehnung von 30—50 %.

Auch zur Bildung schwerer Legierungen kann Aluminium Verwendung finden. Kupfer oder Messing, mit 3—10 % Aluminium legiert, giebt sehr widerstandsfähige Bronzen.

Aluminium hat zu einer grossen Zahl von Untersuchungen Veranlassung gegeben, die sich teils auf seine chemische Beschaffenheit (reines Metall oder Legierung), teils auf seine Bearbeitung, seinen Widerstand gegen chemische Einflüsse (Meerwasser, Athmosphäre), auf seine Analyse und seine metallurgische und chemische Verwendbarkeit als Reduktionsmittel beziehen.

Aluminiumproduktion. Zweifellos sind es die elektrolytischen Methoden, denen das Aluminium seine steigende Produktion und Konsum-

tion während der letzten Jahre verdankt. Die Weltproduktion des Aluminiums, die noch im Jahre 1889, also zu einer Zeit, in der die elektrolytische Aluminiumgewinnung eben erst ihren Aufschwung nahm, nicht mehr als 70 Tonnen betrug, stieg im Jahre 1900 auf 4500 Tonnen.

Der Kaufpreis des Aluminiums ist während desselben Zeitraumes von 30 auf 3 Frcs. pro kg Metall gesunken. Im Jahre 1855, zur Zeit der Untersuchungen Devilles, kostete das kg Aluminium 1000 Frcs.; schon im Jahre darauf fiel der Preis auf 375 Frcs. pro kg.

Morin in Nanterre drückte 1857 den Preis auf 280 Frcs. herab, von 1857 bis 1886 hielt ihn Merle & Comp. und später Pechiney in Salindres auf ca. 125 Frcs. Von 1886 bis 1892 arbeitete England nach den chemischen Verfahren von Netto und Castner, die eine Vervollkommnung der Devilleschen Arbeitsweise darstellen, die aber das Aluminium nicht unter 20 Frcs. pro kg zu liefern vermochten. So wohldurchdacht diese Prozesse auch waren, sie mussten schliesslich den elektrolytischen Methoden weichen, die den Preis des Aluminiums auf 3 Frcs. erniedrigten und so das Metall zu einem industriell verwertbaren machten.

Tabelle IX zeigt das Steigen der Aluminiumproduktion in den verschiedenen Ländern, von 1885 an bis auf unsere Tage.

Tabelle IX.

Aluminiumproduktion.

(In Tonnen = 1000 kg).

Jahr	Verein. Staaten	Schweiz	Frankreich	England	Deutschland
1885	1	—	2	1	10
1886	2	—	3	1	10
1887	8	—	2	1	15
1888	8	—	4	11	15
1889	22	—	15	34	—
1890	28	41	37	70	—
1891	76	169	36	52	—
1892	134	237	75	41	—
1893	141	437	137	—	—
1894	370	600	270	—	—
1895	417	650	360	—	—
1896	590	700	500	—	—
1897	1184	800	500	300	—
1898	1300	960	600	360	—
1899	1500	1120	700	420	300
1900	1650	1232	800	500	500
Totalproduktion	7431	6946	4041	1791	850

Bezüglich der Höhe der Aluminiumproduktion stehen die Vereinigten Staaten an erster Stelle; dann folgt die Schweiz, Frankreich, England und Deutschland. Dank der neuen Anlage in Rheinfelden, die von der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft errichtet wurde, wird Deutschland wohl bald Frankreich und der Schweiz ebenbürtig zur Seite stehen, ja vielleicht ist dies heute schon der Fall.

Von allen Nationen, die eine Aluminiumproduktion aufzuweisen haben, ist Frankreich jedenfalls am meisten begünstigt, denn es besitzt nicht nur natürliche Kraftquellen, die eine leichte und erfolgreiche Ausdehnung der neuen Industrie gestatten, sondern auch — im Gegensatze zu den anderen Ländern — ausgedehnte Lager von Bauxit, der ja das notwendige Ausgangsmaterial für die Aluminiumgewinnung darstellt.

Nach Tabelle IX beträgt die Totalproduktion des Aluminiums von 1885 bis incl. 1900 21060 Tonnen. Die 4500 Tonnen, die im Jahre 1900 produziert wurden, repräsentieren einen Kaufpreis von 13 $^1/_2$ Millionen Frcs. und erfordern eine elektrische Kraft von 25000 Pferden bei ununterbrochenem Tag- und Nachtbetrieb. Die disponible Energie, die bei voller Ausnutzung sämtlicher Fabriken, die elektrometallurgisch Aluminium erzeugen, zur Verfügung stünde, ist weit höher; sie beläuft sich auf 61000 Pferde.

Fabrik	Ort	Verfahren	Disponible Kraft
	Frankreich:		
Compagnies des produits chimiques d'Alais et de la Camargue	St. Michel (Savoyen)	Minet-Hall	6000 HP.
Société électro-métallurgique française	La Praz (Savoyen) Froges (Isère) Gardannes (Bouches du Rhone)	Héroult	6000 HP.
	Schweiz:		
Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft	Neuhausen	Héroult	6000 HP.
	Deutschland:		
	Reinfelden	Héroult	5000 HP.
	Österreich:		
	Land-Gastein	Héroult	4000 HP.
	Vereinigte Staaten:		
Pittsburg Reduction Company	Niagarafall	Hall	20000 HP.
	England:		
British aluminium	Foyers (Schottland)	Héroult	14000 HP.

Die in der Aluminiumindustrie investierten Kapitalien sind recht beträchtlich. Das Kapital der Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, angelegt in der Fabrik St. Michel, beträgt 2,2 Millionen Frcs., das der Pittsburg Reduction Company 15 Millionen Frcs.; die Société électrométallurgique française besitzt ein Kapital von 10 Millionen; die Aluminiumanlagen der Schweiz repräsentieren ein Vermögen von 18 Millionen, British Aluminium besitzt 15 Millionen, die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft 19 Millionen; das investierte Totalkapital beträgt also rund 79 Millionen Frcs.

Die meisten dieser Gesellschaften verbinden mit der industriellen Gewinnung des Aluminiums noch andere Produktionszweige: Darstellung von Natrium und Magnesium auf elektrometallurgischem Wege, Erzeugung von Ferrosilicium, Ferrochrom, Ferromagnan, von Metallcarbiden und -Siliciden u. s. w.

Erstehungskosten des Aluminiums. Eine genaue Angabe, wie hoch ein Kilogramm Aluminium zu stehen kommt, ist wegen der grossen Zahl der in Betracht kommenden Momente kaum möglich; der Preis wird selbstverständlich von den mannigfaltigsten Umständen beeinflusst, von der elektromotorischen Kraft, dem Arbeitslohn, dem Elektrodenmaterial, den Ausgangsstoffen (Thonerde und natürlicher oder künstlicher Kryolith), der Raffinationsarbeit u. s. w. Trotzdem sollen im folgenden einige Ziffern gegeben werden, die sich auf eine 1000-pferdige Anlage beziehen, die mit Wasserkraft (mittleres Gefälle von 100—150 m) arbeitet.

Elektrische Energie. Im allgemeinen kann man sagen, dass die Produktion eines Kilogrammes Aluminium rund 40 elektr. Pferdekraftstunden benötigt. Unter den angegebenen Bedingungen (Wasserkraft) kostet die effektive Pferdekraftstunde, gemessen an den elektrolytischen Apparaten, 1 Centime, inkl. allgemeine Beaufsichtigung, Überwachung des Wasserzuflusses, der Turbinen und der elektrischen Maschinen. Das Kilogramm Aluminium kommt also, was die elektrische Energie anbetrifft, auf 0,40 Frcs. zu stehen.

Elektroden. Bei Apparaten, bei denen der Tiegel gleichzeitig als Kathode dient, kann man die Unkosten des Kathodenmaterials auf 200 Frcs. pro 800 kg Aluminium rechnen, das macht 0,25 Frcs. pro kg erzeugten Aluminiums. Andererseits beträgt die Abnützung der Anoden ungefähr 1200 g pro kg Metall; da das Kilogramm Kohlenanode zu 0,20 Frcs. angenommen werden kann, so haben wir für jedes Kilogramm Aluminium eine Anodenabnützung von 0,24 Frcs. zu rechnen; im ganzen also kostet ein Kilogramm Aluminium 0,49 Frcs. an Elektrodenmaterial.

Arbeitslohn. Zur Überwachung einer Gruppe von Apparaten, die 50 kg Aluminium produzieren, genügt je ein Arbeiter für Tag- und

Nachtdienst. Dies repräsentiert eine Auslage von 10 Frcs. pro 50 kg, also 0,20 Frcs. pro 1 kg Metall.

Ausgangsmaterialien. Hierher gehört die Beschickung des Bades zu Beginn des elektrolytischen Prozesses mit durchschnittlich 50% Kryolith und 50% Chloriden und Fluoriden der Alkalien und alkalischen Erden, ferner die Betriebsunterhaltung und die Ergänzung der Schmelze mit wasserfreier Thonerde während des Ganges der Elektrolyse. Was die ursprüngliche Badbeschickung betrifft, so müssen wir die diesbezüglichen Erfordernisse im Mittel zu 0,30 Frcs. pro kg Aluminium rechnen. Die fortgesetzte Nachfüllung verlangt 2,2 kg wasserfreie, chemisch reine Thonerde, das kg zu 0,50 Frcs., mithin 1,10 Frcs. pro kg Metall, im ganzen also 1,40 Frcs.; hierzu kommen noch die Auslagen für die Umschmelzung, die sich auf etwa 0,10 Frcs. belaufen, so dass wir die Materialkosten für ein Kilogramm Metall in Summa zu 1,50 Frcs. rechnen können.

Instandhaltung der Fabrikseinrichtung; unvorhergesehene Auslagen. Wir haben in den Preis von 1 Centime für die elektrische Pferdekraftstunde bloss die Amortisierung des Anlagekapitals einbezogen. Für die Instandhaltung der Fabrik (Schmelzöfen, Werkstätten, chemische Produkte u. s. w.) können wir eine Summe von 15000 Frcs. bei einer jährlichen Produktion von 150 Tonnen Aluminium in Anschlag bringen, d. i. pro kg Metall 0,10 Frcs.; etwa gleich hoch mögen sich die unvorhergesehenen Auslagen belaufen.

Rekapitulieren wir das Gesagte, so ergiebt sich der Fabrikspreis wie folgt:

Fabrikspreis für ein Kilogramm Aluminium.

			Francs
Elektrische Energie:	40 elektr. Pferdekraftstunden		0,40
Elektroden	Kathode: 200 Frcs. für 800 kg Aluminium =	0,25 Frcs.	
	Anode: 1200 g à 0,20 Frcs. pro 1 kg Anod.-Gew. =	0,24 „	0,49
Arbeitslohn:	zwei Arbeiter à 10 Frcs. für 50 kg Aluminium . . .		0,20
Materialien:	Beschickung und Ergänzung des Bades .	0,30 Frcs.	
	Thonerde 2,2 kg à 0,50 Frcs.	1,10 „	
	Umschmelzung (Koks und Tiegeln) . . .	0,10 „	1,50
Fabrikserhaltung und unvorhergesehene Auslagen			0,20
		zusammen	2,79

Man kommt so zu einem Preise nahe 3 Frcs., der ja der thatsächliche Verkaufspreis ist. Allerdings verfügen die meisten Fabriken über eine grössere Antriebskraft, als wir in der obigen Rechnung angenommen haben, so dass sie die Pferdekraftstunde billiger erzeugen können; auch dürfen wir die Fortschritte nicht übersehen, die nach verschiedenen Richtungen, so in der Herstellung der Elektroden und der Ausgangsmaterialien, speziell der Thonerde, aufzuweisen sind. Neue Unter-

suchungen werden sicherlich noch zu weiteren Verbesserungen führen, doch kann jedenfalls behauptet werden, dass die Elektrometallurgie des Aluminiums schon heute auf einem Punkte der Vollkommnung steht, der kaum wesentlich überschritten werden dürfte.

B. Aluminium und seine Legierungen.

Das Aluminium wird nicht nur im reinen Zustande, sondern auch als Legierung verwendet, und zwar als Bestandteil leichter, schwerer und mittelschwerer Legierungen.

a) Reines Aluminium.

Das reine Aluminium findet dort Anwendung, wo wohl nicht besondere mechanische Festigkeit, dafür aber grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse verlangt wird.

Das Atomgewicht des Aluminiums ist 27,08. Seine Dichte schwankt je nach der Behandlung, der es unterworfen wurde, zwischen 2,6 und 2,74. Es schmilzt bei 650° und besitzt weisse Farbe und, besonders an frischen Schnittflächen, schönen Glanz. An der Luft verändert es sich so gut wie gar nicht, vorausgesetzt, dass es frei von Silicium ist. Enthält es diesen Bestandteil in grösserer Menge (0,5—1%), so scheint im Innern des Metalles eine Umsetzung stattzufinden; das Silicium tritt an die Oberfläche, oxydiert sich und bedeckt den betreffenden Gegenstand mit einer dünnen Schicht Kieselsäure, die sich bei Berührung abwischen lässt.

Das Aluminium vermag fast alle Oxyde, auch die von Kohlenstoff, Silicium und Bor, zu reduzieren. Wasser und verdünnte organische Säuren wirken auf Aluminium fast gar nicht ein; bei Siedehitze wird es wohl von organischen Säuren angegriffen, aber nur sehr langsam. Salpetersäure ist nahezu ganz unwirksam; von Schwefelsäure wird Aluminium langsam gelöst, von Salzsäure und von Alkalien schnell und leicht. Wir werden weiter unten in dem Abschnitte, der von der Verarbeitung unseres Metalles handelt, einige Untersuchungen anführen, die sich auf dessen Unangreifbarkeit gegen chemische Reagentien beziehen.

Mechanische Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit. Charpentier-Page aus Valdoie (Bezirk Belfort) hat einige sehr interessante Experimente angestellt über die mechanischen Eigenschaften reinen Aluminiums und seiner Legierungen, sowie über ihre elektrische Leitfähigkeit. Wir geben im folgenden einige seiner Resultate wieder, und zwar zunächst jene, welche reines Aluminium in Drahtform betreffen.

Tabelle X.

Reines Aluminium.

Geglühter Draht:
2 mm Durchmesser. Dichte 2,688.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro Meter . .	0,00919 Ω
Widerstand eines Drahtes von 1 mm² Querschnitt pro km	28,86 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 22° C. .	17,9 Ω
Verhältnis d. Leitfähigkeiten	62 %

Mechanische Versuche

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	110	110	110
Ausdehnung . .	„	36	35	34,5
Bruchfestigkeit . .	kg	32,70	33,2	33,2
„ pro mm²	„	10,5	10,57	10,57
Ausdehnung . . .	%	32,7	31,8	31,3

Harter Draht:
2 mm Durchmesser. Dichte 2,694.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro Meter . .	0,00928 Ω
Widerstand eines Drahtes von 1 mm² Querschnitt pro km	29,15 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 22° C. .	17,9 Ω
Verhältnis d. Leitfähigkeiten	61 %

Mechanische Versuche

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	110	110	110
Ausdehnung . .	„	4,5	4,5	4
Bruchfestigkeit . .	kg	72	72,7	72,5
„ pro mm²	„	22,9	23,14	23,05
Ausdehnung . . .	%	4	4	3,6

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man die Vorteile, die das Aluminium als Leitungsmaterial bietet. Vergleicht man die obigen Zahlen für Aluminium mit denen für Kupfer, so erkennt man, dass bei dem gegenwärtigen Preisstande beider Drahtsorten Aluminiumdraht bei gleicher Leitfähigkeit billiger zu stehen kommt als Kupferdraht. Ist 100 die Leitfähigkeit für Kupfer, so ist 62 die für Aluminium. 8,95 ist die Dichte des Kupfers, 2,67 die Dichte des Aluminiums; ein Kilogramm Kupferdraht kostet 2,75 Frcs., ein Kilogramm Aluminiumdraht 3,75 Frcs. Bei gleicher Leitfähigkeit ist der Querschnitt des Aluminiumdrahtes $S_a = \frac{100}{62} = 1{,}61$, sofern der des Kupferdrahtes S_c gleich 1 gesetzt wird. Unter denselben Bedingungen beträgt das Gewicht des Aluminiumdrahtes $Q_a = 1{,}61 \times 2{,}67 = 4{,}3$, der des Kupferdrahtes $Q_c = 1 \times 8{,}95 = 8{,}95$. Der Preis stellt sich daher für Aluminiumdraht auf $P_a = 4{,}3 \times 3{,}75 = 16{,}13$ Frcs., dagegen für Kupferdraht auf $P_c = 8{,}95 \times 2{,}75 = 24{,}6$ Frcs.

Verwendungsarten. Das Aluminium dient im reinen Zustande zur Herstellung elektrischer Leitungen, zu chirurgischen Apparaten, Präcisionsinstrumenten, Kunstgegenständen, Küchengeräten, ferner in der Chemie als Reduktionsmittel zur Darstellung gewisser Metalle, so für Chrom, Mangan, Vanadium, Uran u. s. w.

b) Schwere Legierungen.

Zu den schweren Legierungen rechnet man die verschiedenen Arten von Aluminiumbronze und -Messing, ferner einige überwiegend zinkhältige Legierungen, so die von Cothias. Die erstgenannten Aluminiumlegierungen finden schon seit langem wegen ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften industrielle Verwendung. Sie lassen sich sehr schön polieren und widerstehen athmosphärischen Einflüssen vorzüglich.

Aluminiumbronze. Legierungen mit 7,5% Aluminium und 92,5% Kupfer zeigen Goldfarbe, sind aber weniger beständig als solche mit 10% Aluminium. In der Praxis wird dieses Verhältnis selten überschritten, da eine Legierung mit höherem Aluminiumgehalt leicht brüchig wird.

Aluminiumbronzen dienen im Kleingewerbe zur Fabrikation optischer Instrumente, zu Servicegegenständen, zu Schmucksachen u. s. w., im Grossbetriebe zur Herstellung von Schiffsschrauben, Panzerplatten u. s. f.

Bronzen mit einem Gehalt von 2,5, 5 und 10% entsprechen den Formeln: Cu_2Al (mit 9,62% Al), Cu_8Al (mit 5,05% Al), $Cu_{16}Al$ (mit 2,59% Al).

Aluminium-Messing. Der Gehalt an Aluminium und Zink ist verschieden. Die gebräuchlichsten Sorten zeigen folgende Zusammensetzung:

Kupfer:	67	71	55,8	55,8	67,7%
Zink:	30	27,5	42	43	26,8%
Aluminium:	3	1,5	2,2	1,2	5,8%.

Die Zugfestigkeit der beiden ersten Legierungen schwankt zwischen 21—45 kg pro mm², die der zwei folgenden beträgt 50 kg; bei der fünften Legierung würde man eine Festigkeit bis zu 65 kg erhalten. Erwähnt sei ein Vorschlag von The Aluminium World, demzufolge Zink und Aluminium dem Kupfer in Form einer vorerst dargestellten Zink-Aluminiumlegierung zugeführt werden soll, mit einem Gehalt von 5 bis 10% an letzterem Metall. — Stärker aluminiumhältig sind die Zink-Aluminiumlegierungen von Cothias, die sich leicht giessen lassen und vorteilhaft Zinkguss ersetzen können.

Untersuchungen über Aluminiumbronze und -Messing. Diese Legierungen bildeten den Gegenstand zahlreicher Forschungen, unter denen namentlich die Arbeiten von Debray zu nennen wären, der zuerst Bronzen mit 10% Aluminium darstellte, dann die Untersuchungen von Cowles und Héroult, die zum ersten Male Aluminiumbronzen für technische Zwecke erzeugten. Unter den Resultaten Héroults, die sich auf die in Froges und in Schaffhausen gewonnenen Bronzen beziehen, ist speziell das Ergebnis bemerkenswert, dass eine Bronze mit 10,5% Aluminium vor jeder mechanischen Bearbeitung, also roh, wie sie aus der

Schmelze kommt, eine Bruchfestigkeit von 63,8 kg pro mm^2 zeigt, bei einer Längenausdehnung von 6,8 %. — Bei einer speziellen Legierung: 89 Teile Kupfer, 10 Teile Aluminium, 1 Teil Silicium, gelangte Cowles zu einer Festigkeit von 100,5 kg. Pouthière, Professor an der Universität Louvain, fand bei seinen Versuchen in der Anlage zu Malines an 8 mm starken gegossenen Stäben, die aus der Cowlesschen Fabrik in Lockport stammten, eine Festigkeit von 69,31 kg bei gleichzeitiger Ausdehnung um 4,3 %; die betreffende Legierung enthielt 90,15 % Cu, 8,10 % Al und 1,75 % Si.

Eine bemerkenswerte Arbeit über Aluminiumbronzen und ähnliche Legierungen verdanken wir André Le Chatelier, der die bei Erwärmung auftretenden molekularen Veränderungen von gewalzten und gezogenen Aluminiumbronzen untersuchte, und dieselben mit den analogen Verhältnissen bei Kupfer verglich.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate, die von Le Chatelier einerseits mit Dampfröhren aus 10 %iger Aluminiumbronze, andererseits mit Kupferröhren erhalten wurden.

Tabelle XI.

Bruchfestigkeit bei Kupfer und bei 10 %iger Aluminiumbronze in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur t° C	Kupfer		10 %ige Aluminiumbronze	
	Bruchfestigkeit	Längen-ausdehnung	Bruchfestigkeit	Längen-ausdehnung
15	25,2	30 %	53,2	19 %
100	22,9	30 „	52,4	22 „
150	20	30 „	51	21 „
200	16,9	30 „	49,2	22 „
250	14	29 „	47	21 „
300	12,7	20 „	44,2	19 „
350	9,4	15 „	37	15 „
400	7	10 „	23,2	21 „
460	3,6	—	10	23 „

Diese Zahlen, die weiter keiner Erläuterung bedürfen, sprechen deutlich zu Gunsten der Aluminiumbronze. So findet man z. B., dass bei 350° die Festigkeit des Kupfers um 60 % abgenommen hat, während die der Bronze nur um 40 % gesunken ist, und dass die Festigkeit der Bronze bei 350° merklich die gleiche ist wie die des Kupfers bei 15° C.

Indem ferner Le Chatelier den Einfluss der Erhitzung bei 10 und 9 %iger gegossener Bronze verglich, fand er, dass bei einer Temperatur-

steigerung von 15° auf 400° die Festigkeit der ersteren Legierung um 30%, die der zweiten hingegen um 70% abnimmt. Gezogene Bronzen mit 9 und 5% Aluminium zeigen in dem Temperaturintervalle von 15—380° das gleiche Verhalten; bei beiden Legierungen nimmt die Festigkeit um 30% ab.

Setzt man das Aluminium dem Kupfer zur Bronzebildung geschmolzen zu, so beobachtet man eine Temperaturerhöhung; diese Wärmeentwicklung ist von einigen Forschern als Beweis einer chemischen Verbindung zwischen beiden Metallen angesehen worden. Kiliani ist jedoch der Ansicht, dass diese Wärmetönung nicht ausschliesslich und notwendig auf Rechnung dieser Verbindung zu setzen sei, sondern grösstenteils auch der Reaktion zwischen Aluminium und Kupferoxydul zugeschrieben werden müsse, welch letzteres im Handelskupfer stets enthalten ist. Er führt für diese Annahme folgenden Grund an: Fügt man zu 9 Teilen Kupfer 1 Teil Aluminium, jedoch nicht auf einmal, sondern portionenweise, so tritt zunächst bedeutende Temperaturerhöhung ein, während die letzten Anteile Aluminium infolge der latenten Schmelzwärme eine Temperaturerniedrigung hervorrufen.

Aluminiumbronzen sind gegen Salzlösungen und schwefelhältige Flüssigkeiten sehr widerstandsfähig. Im Laboratorium der Fabrik zu Neuhausen wurden Platten aus verschiedenen Legierungen durch 14 Tage der Einwirkung von Lösungen ausgesetzt, die 3% Kochsalz und 4% Essigsäure enthielten. Die relativen Gewichtsverluste waren folgende:

	Gewichtsverlust
Bronze mit 10% Aluminium, siliciumfrei . .	1 Teil
„ „ „ „ mit 2,8% Si .	2,1 Teile
Messing mit 3,5% Aluminium	4,4 „
Phosphorhältige Bronze	32 „

Dieselben Legierungen zeigten bei Behandlung mit Meerwasser folgende Abnahmen:

	Gewichtsverlust
Bronze mit 10% Aluminium, siliciumfrei . .	1 Teil
„ „ „ „ mit 2,8% Si .	39 Teile
Messing mit 3,5% Aluminium	101 „
Phosphorhältige Bronze	116 „

Im „Journal of the Society chemical Industry“ findet sich auf Grund mannigfacher Versuche eine grosse Zahl von Resultaten zusammengestellt, die sich auf verschiedene Sorten Stahl, auf Roheisen, Gusseisen, Kanonenbronze und Aluminiumbronze beziehen. Die wichtigsten Daten giebt die folgende Tabelle wieder:

Tabelle XII.

Stahl, Roheisen, Gusseisen.	Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt
Kanonenstahl, gehärtet, geglüht und gewalzt . . .	69,70 kg
Stahl, weder gehärtet noch geglüht	63,80 „
„ gegossen	51,30 „
Flusseisen, geschmolzen; in dünnen Stäben . . .	52,90 „
„ „ mittelstark	38,40 „
Schmiedeeisen	34,90 „
Gusseisen	21,70 „
Firminy-Stahl für die französische Artillerie . . .	71,20 „
Kanonenbronze.	
Kupfer 88 Zinn 10 Zink 2 Teile	28,30 „
„ 92 „ 8 „ 2 „	21,10 „
„ 91,7 „ 8,3 „ 2 „	22,50 „
Aluminiumbronze.	
Kupfer 89 Aluminium 10 Silicium 1 Teil . .	76,10 „
„ 91,50 „ 7,5 „ 0,75 Teile .	50,60 „
desgleichen, gegossen	47,10 „
„ gewalzt	60,20 „
Kupfer 95 Aluminium 5 Teile, gewalzt	60,10 „
„ 92,5 „ 7,5 „ „	44 „
„ 91 „ 9 „ „	55,90 „
„ 90 „ 10 „ „	69,80 „

Waldo glaubt im Gegensatz zu Kiliani bewiesen zu haben, dass Aluminiumbronze nicht eine einfache Legierung zwischen Kupfer und Aluminium ist, wie etwa die Legierung von Kupfer und Zinn (ausgenommen die Verbindung $SnCu_3$), sondern eine vollkommen definierte chemische Verbindung. Waldo führt für diese Annahme mehrere Gründe an, unter anderen die beträchtliche Wärmemenge, die frei wird, wenn man beide Metalle, Aluminium und Kupfer, im geschmolzenen Zustande mischt; den Einwand Kilianis gegen diese Beweisführung haben wir schon oben besprochen.

Auch aus der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Kupfers von dessen Gehalt an Aluminium schliesst Waldo, dass hier eine chemische Verbindung, keine gewöhnliche Legierung vorliegt. Thatsächlich sieht man aus den betreffenden Leitfähigkeitskurven, dass das elektrische Verhalten der Legierung von dem Gehalte an Aluminium ungemein abhängig ist; die Kurve zeigt, dass schon ein ausserordentlich kleiner Zusatz von Aluminium einen unverhältnismässig grossen Einfluss auf die

Leitfähigkeit ausübt, ein Umstand, der für Waldos Annahme spricht. Übrigens weist Waldo auch auf die Thatsache hin, dass sich keine einfache Methode finden liess, um Aluminium von Kupfer zu trennen, wenn beide Metalle kombiniert vorliegen.

Nimmt man ein grosses Stück 10%iger Aluminiumbronze, so kann man weder eine Spur irgend welcher Trennungsfläche zwischen beiden Metallen, noch auch die Gegenwart von Aluminiumkörnern in der Kupfermasse, oder sonstige Konstitutionsverschiedenheiten innerhalb der Legierung wahrnehmen.

Ganz analoge Versuche, wie sie Charpentier-Page an reinem Aluminium angestellt hat, sind von demselben Forscher auch an 10%iger Aluminiumbronze ausgeführt worden.

Tabelle XIII.

Aluminiumbronze.

Aluminium 10, Kupfer 90 Teile.

Harter Draht; 1,6 mm stark. Dichte 8,2.

Elektrische Versuche.	
Widerstand pro m . . .	0,668 Ω
Widerstand eines Drahtes von 1 mm² Querschnitt pro km	133,60 Ω
Versuchstemperatur . . .	18°
Widerstand eines Kupferdrahtes unter sonst gleichen Verhältnissen	17,5 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	13,15 %

Mechanische Versuche.		1.	2. Probe
Länge des Probestückes in m		0,10	0,10
Länge bei erreichter Belastungsgrenze		0,130	0,128
Bruchfestigkeit . . .	kg	129	128
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt . . .	kg	64,5	61
Längenausdehnung .	mm	30	28

Man ersieht aus diesen Ziffern, dass an eine praktische Verwendung der Aluminiumbronze als Leitmaterial nicht zu denken ist.

c) Legierungen mittlerer Dichte.

Zu dieser Gruppe gehören nur wenige Legierungen, die in der Industrie als Metall Anwendung finden, viele jedoch, die als Lot dienen; doch sollen letztere erst in dem Abschnitte, der von der „Bearbeitung des Aluminiums“ handelt, näher beschrieben werden. Hier wollen wir nur einige farbige Legierungen mit Gold, Palladium, Cobalt und Nickel anführen, ferner eine spezielle Eisen-Silicium-Aluminiumlegierung, die für die Metallurgie von Wichtigkeit ist.

Aluminium-Goldlegierung. Dieselbe wurde von dem englischen Chemiker Roberts-Austin zum ersten Male dargestellt; sie enthält 22 Teile Aluminium und 78 Teile Gold und zeigt Purpurfärbung mit rubinähnlichem Glanze.

Diese Legierung schien eine Zeitlang berufen zu sein, in der Schmuckindustrie und als Münzmetall eine Rolle zu spielen, doch muss

nach den Untersuchungen Margots ihre praktische Verwertbarkeit entschieden bestritten werden, da sie weder die Dehnbarkeit noch die Schmiedbarkeit besitzt, um derart bearbeitet oder geprägt werden zu können.

Die Brüder Tissier fanden, dass das Aluminium bis zu 10% mit Gold legiert werden könne, ohne seine Schmiedbarkeit zu verlieren. Das sogenannte „Nürnberger Gold“ ist eine Aluminiumlegierung, die sich für Kunstgegenstände gut eignet, Goldfärbung besitzt und atmosphärischen Einflüssen gegenüber sehr widerstandsfähig ist. Ihre Zusammensetzung ist folgende: 90 Teile Kupfer, 2,5 Teile Gold und 7,5 Teile Aluminium. Auf Grund ihres spezifischen Gewichtes gehört sie eher in die Reihe der schweren Legierungen.

Aluminium-Platinlegierung. Diese ist von Margot, Assistenten an der Genfer Universität, zuerst dargestellt worden; sie enthält 28 Teile Aluminium und 72 Teile Platin, besitzt schöne gelbe Farbe, welche bei gewissen geringfügigen Schwankungen innerhalb ihrer chemischen Zusammensetzung lebhaften grünlichen und bisweilen kupferähnlichen Glanz annimmt, ist spröde, hart und von krystallinischer Struktur.

Aluminium-Palladiumlegierung (Margot). Sie besteht aus Aluminium und Palladium in ähnlichen Verhältnissen wie die vorhergehende Legierung, zeigt schöne rosa Färbung, die, sobald man ihre Zusammensetzung ein wenig ändert, in stahlgrau übergeht, ist gleichfalls von krystallinischer Struktur, spröde, sehr zerbrechlich, ohne jedoch allmählich zu zerfallen.

Aluminium-Kobaltlegierung (Margot). Sie enthält Aluminium zu 20—25% und Kobalt zu 75—80%. Frisch hergestellt, ist sie so hart wie gehärteter Stahl, krystallinisch und bröckelt gleich den eben beschriebenen Legierungen bei Behandlung mit dem Hammer vollkommen ab. Schon nach wenigen Tagen zerfällt sie zu Staub von ausgesprochen veilchenblauer Färbung.

Aluminium-Nickellegierung (Margot). 18% Aluminium, 82% Nickel; deutlich strohgelbe Farbe; fast so hart wie Stahl und sehr gut polierbar. Zum Unterschiede von den vorhergehenden Legierungen lässt sie sich hämmern und verändert ihre Beschaffenheit in keiner Weise.

Ferro-Silicium-Aluminium (Minet). Hierher gehören Legierungen folgender Zusammensetzung:

Aluminium	Eisen	Silicium
90	7	3 Teile
85	10	5 „
80	14	6 „

Sie werden direkt im elektrischen Ofen aus weissem oder rotem Bauxit oder aus einer Mischung beider erzeugt, und finden in der Metallurgie erfolgreiche Verwendung.

d) Legierungen verschiedener Dichte.

Unter den neuesten Arbeiten auf dem Gebiete der Aluminiumlegierungen wollen wir die Untersuchungen Leon Guillets erwähnen über die Legierungen mit Wolfram und Molybdän, dann die Arbeiten Boudouards über Magnesium-, und die Edm. v. Aubels über Antimon-Aluminium.

Untersuchungen von L. Guillet[1]. Dieser Forscher hat sich zur Darstellung seiner Legierungen des Goldschmidtschen aluminothermischen Verfahrens bedient. Seine ersten Arbeiten erstrecken sich auf die Reduktion von Wolframsäure, Molybdänsäure, Magneteisenstein, Manganmonoxyd und Titansäure durch überschüssiges Aluminium.

Im folgenden sollen zunächst die Resultate beschrieben werden, die Guillet bei der Reduktion von Wolframsäure erhalten hat[2]. Weder Wolfram noch Aluminium dürfen in allzu grossem Überschuss vorhanden sein, Wolfram nicht, um die Reaktion nicht allzu lebhaft zu gestalten, aber auch Aluminium nicht, da sich sonst das Gemenge nicht entzünden würde. Eine Mischung, die als Reaktionsprodukt $Al_{10}Wo$ liefert, steht gerade an der Grenze der Entflammbarkeit.

Versuche, bei denen die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien so gewählt ist, dass sie theoretisch zu Legierungen von den Formeln $AlWo_{10}$ und Al_5Wo führen, geben einen Metallregulus, der mit Königswasser behandelt einen schön krystallisierten Rückstand hinterlässt, dem die Zusammensetzung $AlWo_2$ zukommt (Wo: 93,16 %, Al: 6,84 %). Durch konzentrierte Säuren werden die Krystalle leicht angegriffen, durch kochendes Wasser werden sie zersetzt.

Versuche, bei denen man theoretisch zu Legierungen $AlWo$ und $Al_{10}Wo$ gelangen sollte, liefern reichlich blättrige Krystalle von der Formel Al_4Wo (Wo: 63,02 %, Al: 36,98 %), die durch konzentrierte Säuren ebenfalls angegriffen werden.

Versuche, die theoretisch Legierungen von der Zusammensetzung Al_8Wo und $AlWo_5$ liefern sollten, geben Krystalle, die an der Oberfläche der Metallmasse prächtige Gewächse bilden, und denen die Formel Al_3Wo (Wo: 69,34 %, Al: 30,66 %) zukommt. Diese Krystalle werden selbst von konzentrierten Säuren nur wenig angegriffen, zerfallen aber, wie die beiden anderen Legierungen, durch kochendes Wasser.

---

1) L'Electrochimie, 1901, Juni S. 86 u. 89; Juli S. 119.

2) Compt. rend. de l'Acad. des sciences, 6. Mai 1901, Paris.

Neben Wolfram-Aluminium gelang es L. Guillet, auch Molybdän-Aluminium[1]) mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens darzustellen, und zwar sechs Verbindungen von der Formel: Al_7Mo, Al_3Mo, Al_2Mo, $AlMo$, $AlMo_4$, und schliesslich eine sehr molybdänreiche Legierung, der die Zusammensetzung $AlMo_{20}$ zuzukommen scheint.

Untersuchungen von Boudouard[2]) über Magnesium-Aluminium-Legierungen[3]). Im Jahre 1866 begann Wöhler die Darstellung von Legierungen aus Aluminium und Magnesium zu versuchen, indem er beide Metalle unter Kochsalz zusammenschmolz[4]). Er erhielt auf diese Weise ein Gemenge, das ein glänzendes zinnweisses Pulver darstellte, aber ohne jede merkliche Krystallisation.

Später gelangte Parkinson[5]) zu einem Produkte mit 25% Magnesium, indem er die beiden Metalle in einen mit reiner, frischer Magnesia ausgefütterten Tiegel einschmolz. Was den Einfluss des Magnesiums auf die Eigenschaften der betreffenden Legierung anbelangt, so lässt sich im allgemeinen sagen, dass ein Magnesiumgehalt jede Legierung spröde und zerbrechlich macht.

In neuester Zeit hat Mach eine Aluminiumlegierung dargestellt mit 10—12% Mg, die infolgedessen leichter als reines Aluminium ist, Silberfarbe besitzt und sich in jeder Art bearbeiten lässt.

Boudouard, der sich speziell zur Aufgabe machte, den Schmelzpunkt der einzelnen Aluminium-Magnesiumlegierungen zu bestimmen, kam diesbezüglich zu folgenden Ergebnissen: (Tabelle XIV).

Konstruiert man sich eine Kurve mit Gewichtsprozenten Aluminium als Abscisse und den Schmelzpunkten als Ordinate, so erkennt man, dass dieselbe zwei Maxima bei 455 und 462°, und drei Minima bei 356, 445 und 432° aufweist. Zwischen 10 und 20% Aluminium ist die Kurve mit der Abscissenachse deutlich parallel. Die beiden Maxima entsprechen den beiden wohldefinierten Verbindungen $AlMg_2$ und $AlMg$.

Was die Schmiedbarkeit anbelangt, so können höchstens Legierungen mit einem Gehalt von 0—15% Aluminium oder Magnesium in Betracht kommen. Eine Legierung, die zur Hälfte Aluminium, zur Hälfte Magnesium enthält, zerbröckelt unter den Fingern und kann im Porzellanmörser gepulvert werden.

---

1) Compt. rend. de l'Acad. des sciences; 3. Juni 1901. Paris.
2) L'Electrochimie; 1901, Juni, S. 88.
3) Compt. rend. de l'Acad. des sciences; 3. Juni 1901. Paris.
4) Annal. Ch. Pharm. CXXXVIII, 253.
5) Chemical society (2) Bd. V. 117.

Tabelle XIV.

Schmelztemperatur der Aluminium-Magnesiumlegierungen.

Aluminium in %	Magnesium in %	Schmelzpunkt °C.
100	0	650
90	10	585
80	20	530
70	30	432
60	40	450
50	50	462
45	55	445
40	60	450
35	65	455
30	70	424
25	75	356
20	80	432
15	85	432
10	90	437,5
5	95	595
0	100	635

Untersuchungen E. van Aubels über Aluminium-Antimonlegierungen[1]. Eine Legierung, deren Zusammensetzung der Formel AlSb entspricht, schmilzt bei 1078—1080°, während die reinen Metalle bei 660 resp. 430° schmelzen. Aubel hat untersucht, ob die Bildung dieser eigentümlichen Legierung mit einer Volumveränderung verbunden ist. Proben, die zwei Stücken von bestimmtem Aluminium- und Antimongehalt an verschiedenen Stellen entnommen waren, ergaben vollständige Homogenität und eine prozentische Zusammensetzung von 18,87 % Al und 81,13 Sb. Die Dichte dieser Legierung, bezogen auf das Vacuum und auf Wasser von 4° C., beträgt 4,2176, bei einer Temperatur von 16° C. Sie ist also bedeutend kleiner als theoretisch erwartet werden sollte, und hieraus folgt, dass bei Bildung der Legierung eine sehr bedeutende Volumvergrösserung stattfindet. Es liegt hier also eine Ausnahme von der Matthiessenschen Regel vor. Wir können das Resultat anschaulicher auch so formulieren, dass 7,07 cm^3 Aluminium + 12,07 cm^3 Antimon 23,71 cm^3 der Legierung AlSb geben.

e) Leichte Legierungen.

Hierher gehört eine grosse Zahl von Legierungen, die deshalb als „leicht" bezeichnet werden, weil ihre Dichte von der des Aluminiums

1) L'Electrochimie. 1901, September, S. 136.

nicht wesentlich verschieden ist, da sie von Schwermetallen höchstens 6 % ihres Gewichtes enthalten.

Kupfer-Aluminiumlegierungen. Ihr Kupfergehalt schwankt zwischen 3 und 6 %. Tabelle XV giebt die Versuchsresultate wieder, die von Charpentier-Page in zwei extremen Fällen erhalten wurden.

Tabelle XV.

Aluminium 97 %, Kupfer 3 %.

Geglühter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,737.

Elektrische Versuche.	
Widerstand pro m	0,01141 Ω
Widerstand pro mm² Querschnitt und pro km	35,83 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 22 °C. . .	17,9 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	49,99 %

Mechanische Versuche.		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	110	110	110
Ausdehnung . .	„	23,5	23,5	25
Bruchfestigkeit . .	kg	64,5	64,5	65,10
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt	kg	20,54	20,38	20,76
Ausdehnung . . .	%	21,3	21,3	21,7

Harter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,742.

Elektrische Versuche.	
Widerstand pro m	0,01145 Ω
Widerstand pro mm² Querschnitt und pro km	35,96 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 22 °C. . .	17,9 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	49,77 %

Mechanische Versuche.		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	110	110	110
Ausdehnung . .	„	5	4	4,5
Bruchfestigkeit .	kg	110	111	109
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt	kg	35,3	35,3	34,7
Ausdehnung . . .	%	4,5	3,6	4

Aluminium 94 %, Kupfer 6 %.

Geglühter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,818.

Elektrische Versuche.	
Widerstand pro m	0,01025 Ω
Widerstand pro mm² Querschnitt und pro km	37,81 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 19 °C. . .	17,6 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	46,5 %

Mechanische Versuche.		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	105	105	105
Ausdehnung . .	„	17	19	21
Bruchfestigkeit .	kg	78	75	73,5
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt	kg	24,8	23,8	22,4
Ausdehnung . . .	%	16,2	18	20

Harter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,827.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro m	0,0129 Ω
Widerstand pro mm² Querschnitt und pro km	40,51 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 19° C.	17,6 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	43,44 %

Mechanische Versuche.

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	105	106	105
Ausdehnung	„	3	2,5	3
Bruchfestigkeit	kg	142	135	135
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt	kg	45,2	42,9	42,9
Ausdehnung	%	2,8	2,3	2,8

Eine einfache Rechnung, ganz analog jener, die wir für reines Aluminium durchgeführt haben, zeigt die Vorteile, welche die Anwendung von Leitungsdraht aus Kupfer-Aluminium gegenüber reinem Kupfer mit sich bringt, obwohl genannte Legierung etwas schlechter leitet als das reine Metall und nur etwa halb so gut wie reines Kupfer.

Das Kupfer-Aluminium wird in der Industrie dem reinen Aluminium wegen seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften vielfach vorgezogen.

Nickel-Aluminium, Nickel-Kupfer-Aluminium oder **Neusilber-Aluminium** (Tissier, Le Verrier, und besonders A. E. Hunt, technischer Direktor der Pittsburg Co). Die genannten Legierungen enthalten nur ungefähr 3 % an Schwermetallen. Nickel verleiht dem Aluminium eine gewisse Steife und giebt eine Legierung, die sich leicht bearbeiten, leicht zu Platten formen lässt, und deren mechanische Eigenschaften etwa dieselben sind wie bei Kupfer-Aluminium.

Joseph Richards hat gefunden, dass Nickel-Aluminium und Nickel-Kupfer-Aluminium unter allen Aluminiumlegierungen chemischen Einflüssen am besten widerstehen. Er hat eine grosse Zahl von Legierungen der Einwirkung von Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Kalilauge und Natriumchlorid ausgesetzt und stellt folgende Tabelle auf, in der die Legierungen gruppenweise nach wachsender Beständigkeit angeordnet sind:

HCl.	HNO_3.	$C_2H_4O_2$.
Titan-Aluminium	Aluminium, rein	Aluminium, rein
Aluminium, rein	Titan-Aluminium	Titan-Aluminium
Kupfer-Aluminium	Kupfer-Aluminium	Kupfer-Aluminium
Neusilber-Aluminium	Nickel-Aluminium	Neusilber-Aluminium
Nickel-Aluminium	Neusilber-Aluminium	Nickel-Aluminium

KOH.	**NaCl.**
Aluminium, rein	Aluminium, rein
Titan-Aluminium	Neusilber-Aluminium
Kupfer-Aluminium	Titan-Aluminium
Nickel-Aluminium	Kupfer-Aluminium
Neusilber-Aluminium	Nickel-Aluminium

Das Neusilber, das hierbei verwendet wurde, ist die sogenannte „type de la guerre", von der Zusammensetzung: 80% Cu, 20% Ni.

Nickel-Zinn-Aluminium. Von dieser Legierung wurden drei verschiedene Sorten untersucht:

Nr. 1:	85 Teile Aluminium,	15 Teile Zinn,	2 Teile Nickel
Nr. 2:	90 „ „	10 „ „	3 „ „
Nr. 3:	90 „ „	11 „ „	4 „ „

Diese Legierungen sollen viel härter als Aluminium sein und können leichter mit der Feile bearbeitet werden; sie sollen sich überdies direkt sowohl untereinander, als auch mit Aluminium und anderen Metallen löten lassen, und zwar mittels eines Lotes, das entweder 4 Teile Silber, 8 Teile Zink und 5 Teile Zinn, oder aber 5 Teile Silber, 8 Teile Zink und 5 Teile Zinn enthält.

Nickel-Eisen-Aluminium. Zusammensetzung: 90 Teile Aluminium, 4 Teile Nickel, 1 Teil Eisen, oder 85 Teile Aluminium, 10 Teile Zinn, 4 Teile Nickel und 2 Teile Eisen. Diese Legierungen können unschwer mit der Feile behandelt werden, lassen sich leicht walzen, zerbrechen aber unter dem Hammer.

Kobalt-Aluminium. Bei einem Gehalt von 6% Kobalt lässt sich diese Legierung sehr leicht zu Platten walzen.

Mangan-Aluminium. Michel erhielt eine derartige Legierung durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Manganchlorür, 6 Teilen Kalium-Natriumchlorid und 4 Teilen Aluminium. Behandelt man die Metallmasse mit Salzsäure, so bleibt ein unlöslicher Anteil von der Dichte 3,4 zurück, dessen Zusammensetzung der Formel $MnAl_3$ entspricht.

Mangan-Kupfer-Zink-Aluminium. Die Analyse derartiger Legierungen, die von Susini dargestellt wurden, ergab:

	Aluminium	Mangan	Kupfer	Zink
Nr. 1:	97	1—3	1,5	0,5
Nr. 2:	98	1—5	2,5	1
Nr. 3:	92	2—8	4,5	1,5
Nr. 4:	90	10	—	—

Titan-Aluminium (Wöhler, Michel, Lévy). Michel stellte eine Legierung von der Formel Al_3Ti her, die demnach 35% Titan

enthielt. Eine Legierung mit 70 % Titan hat, photomikrographisch untersucht, eigentümliche Resultate ergeben; sie schien wie von Säbelhieben durchfurcht. Eine Legierung mit 3 % Titan soll nach Brown fast so hart wie Eisen sein.

Wolfram-Aluminium. Auch diese Legierung stammt von Michel. Ihr Aluminium- und Wolframgehalt entspricht der Formel Al_3Wo.

Nachstehende Tabelle giebt einige Versuchsergebnisse, die von Le Verrier an einer Legierung mit 7,5 % Wolfram erhalten wurden.

	Bruchfestigkeit pro mm²	Prozentische Ausdehnung
Metall, gegossen	15,5 kg	1,5 %
„ gewalzt, gehärtet . .	25 „	4 %
„ geglüht	18 „	10 %
„ „	15,9 „	14 %

Reinhard und Isidor Roman empfehlen eine wolframhältige Legierung, die sie Wolframinium nennen und die 0,75 Teile Kupfer, 0,105 Teile Zinn, 1,442 Teile Antimon, 0,0388 Teile Wolfram und 98,04 Teile Aluminium enthält. Ihre mechanischen Eigenschaften ersieht man aus folgenden Zahlen:

	Bruchfestigkeit pro mm²	Prozentische Ausdehnung
Metall, gehärtet	38,7 kg	2,14 %
„ geglüht	26,5 „	15,24 %

Partinium. Diese Legierung, deren Name von ihrem Entdecker G. H. Partin stammt, wird auf folgende Weise erhalten: Man schmilzt zunächst ein Gemenge von 78 Teilen Kupfer, 20 Teilen Zinn und 2 Teilen Kaliumarseniat zusammen, pulvert die erhaltene Legierung und mischt ihr 1 Teil Wolfram und 3 Teile Antimon bei. Das Ganze wird hierauf abermals geschmolzen, zerkleinert und dient als Zusatz zu Aluminium, das mit dieser Metallmischung bis zu 4 % legiert wird. Wolfram und Antimon können hierbei auch durch ein gleiches Gewicht gepulverten Magnesiums ersetzt werden.

Als Partiniumlot empfiehlt der Erfinder eine Mischung von 60 Teilen Zink, 30 Teilen Zinn, 4 Teilen Nickel und 4 Teilen Kupfer, die mit 2 Teilen Kaliumarseniat geschmolzen werden.

Zink-Aluminium. Hart, aber spröde.

Kadmium-Aluminium. Ziemlich dehnbar; dient speziell als Lötmetall.

Wismut-Aluminium. Bei einem Gehalt von über 1 % Wismut spröde und zerbrechlich.

Antimon-Aluminium. Nach D. A. Roche legiert sich Aluminium mit Antimon leicht und in allen Verhältnissen. Legierungen mit geringem

Antimongehalt (unter 5 %) sind härter, zäher, elastischer und gleichzeitig auch schmiedbarer als reines Aluminium. Mit wachsendem Antimongehalt nimmt die Härte zwar zu, die Zähigkeit und Elasticität jedoch sehr schnell ab, und die Legierung wird leicht zerreibbar.

Silicium-Aluminium. Diese Legierungen sind stets mehr oder minder eisenhältig; unter 1 — 2 % Eisen steigt die Festigkeit mit wachsendem Siliciumgehalt und erreicht schnell 23 — 25 kg pro mm^2 bei einer Längenausdehnung von 10 %. Leider werden diese Legierungen an der Luft, sowie unter der Einwirkung der meisten chemischen Reagentien stark angegriffen.

Silber-Aluminium. Mit 5 % Ag soll diese Legierung ebenso schmiedbar sein wie das reine Metall. Carrol stellt eine Legierung dar mit 90 — 93 Teilen Aluminium, 6 — 9 Teilen Silber und 1 Teil Kupfer, die sich für Gravierungen vorteilhaft eignen soll. Der Kupferzusatz scheint nach Angabe des Erfinders dem Metall ein dichteres Korn zu geben. Von 10 % Silber aufwärts wird die Legierung spröde; doch hat man unter dem Namen tiers-argent eine Legierung aus $^2/_3$ Aluminium und $^1/_3$ Silber dargestellt, die sich leichter prägen und gravieren lassen soll als Kupfer-Silber-Legierungen.

Zinn-Aluminium ist grossenteils im Hinblick auf die Lotfabrikation von Bedeutung. Bourbouze empfiehlt eine Legierung mit 10 % Zinn, die sich ebenso leicht löten soll wie Messing; er benützt sie mit Vorteil zu physikalischen Apparaten, da ihr Ausdehnungskoeffizient niedriger ist als der des reinen Aluminiums. Indessen weist Riche darauf hin, dass Legierungen von Zinn und Aluminium leichter angegriffen werden als jedes der Metalle für sich. Ihre Bruchfestigkeit ist geringer als die des reinen Aluminiums, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Zusammensetzung des Metalles				Art der Bearbeitung	Bruchfestigkeit pro mm^2 Querschnitt	Längenausdehnung in %
Aluminium %	Silicium %	Eisen %	Zinn %			
88	1,35	0,65	10	gegossen	9,80	4,11
48,9	0,72	0,36	50	geschmiedet	10,61	0,08

Auch bezüglich der Dehnbarkeit steht die Legierung dem unlegierten Metalle nach.

Le Verrier hat untersucht, wie der Schmelzpunkt von Zinn-Aluminium mit dem Zinngehalte variiert.

Zusammensetzung des Metalles				Schmelzpunkt
Aluminium %	Silicium %	Eisen %	Zinn %	°
90	1,4	0,70	8	595
78,2	1,2	0,60	20	575
68,4	1,05	0,53	30	535
58,7	0,90	0,45	40	575
48,9	0,75	0,38	50	570
19,6	0,30	0,15	80	530
9,8	0,15	0,07	90	490

Aus dieser Tabelle folgt, dass der Schmelzpunkt ziemlich unabhängig ist von der Zusammensetzung der Legierung, wenigstens bis zu einem Gehalte von 80 % Sn. Bei 90 % Sn liegt er immerhin noch bei 490°.

Chrom-Aluminium. Eine Legierung dieser Art gewann Wöhler, indem er das violette Chromchlorid durch Aluminium reduzierte, wobei ein Metallregulus entsteht, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel AlCr entspricht. Soll sich die Legierung hämmern und walzen lassen, so darf der Gehalt an Chrom 3 % nicht übersteigen.

Quecksilber-Aluminium. Nach Baille und Féry liegt hier eine Verbindung Al_2Hg_3 vor. Bei je höherer Temperatur man arbeitet, desto leichter wird das Amalgam erhalten. Während bei 100° die Reaktion nur ungemein träge verläuft, vereinigen sich beide Metalle beim Siedepunkt des Quecksilbers sehr lebhaft. Nach Krouchkoll ist die Legierung leicht oxydabel.

C. Bearbeitung des Aluminiums.

Man kann im allgemeinen sagen, dass sich Aluminium in gleicher Weise und mit denselben Werkzeugen bearbeiten lässt wie Kupfer, aber mühseliger als dieses. Wir wollen jedoch gleich hier hinzufügen, dass sich trotz zahlreicher Untersuchungen noch kein für Aluminium leicht anzuwendendes Lot finden liess, und dass auch die vorgeschlagenen Verfahren für Verkupferung, Versilberung und Vergoldung noch nicht endgiltig erprobt sind.

Was den Schmelz- und Gussprozess anbelangt, so wird Aluminium trocken, d. h. ohne jedes Flussmittel, in Thon- oder Graphittiegeln eingeschmolzen, und während der Schmelze konstant Metall zugesetzt. Ist die Masse vollkommen flüssig, so bringt man sie zur Rotglut und entfernt den Tiegel vom Feuer. Nun wird das Metall mittels einer Eisenstange, die in einen kleinen, runden, rechtwinklig abgebogenen und durchlöcherten

Löffel endet, stark umgerührt, die Oberfläche der Schmelze abgeschäumt und das gebildete Oxydhäutchen abgehoben, worauf die eigentliche Gussarbeit beginnt. Die Schürstange wird aus dem Schmelzgute entfernt, sobald sie, ohne noch rotglühend zu sein, so heiss ist, dass das Metall an ihr nicht haften bleibt.

Da sich das Aluminium beim Erstarren ziemlich beträchtlich, um 1,8 %, zusammenzieht, so soll während des Erstarrens nach Massgabe der Kontraktion geschmolzenes Metall vorsichtig und möglichst sparsam nachgegossen werden, um die Form gut zu füllen. Als Gussform können Metallgefässe Verwendung finden; kompliziertere Gegenstände werden vorteilhaft in Sand gegossen.

Das reine Aluminium, sowie das des Handels mit 98,5 % Al lässt sich kalt schmieden, ziehen und walzen, ohne dass ein vorhergehendes Ausglühen unbedingt erforderlich wäre. Bei 97 % Al und einem Gehalt von 3 % an Schwermetallen und Silicium kann es wohl gleichfalls kalt geschmiedet und gewalzt werden, aber nur, nachdem es vorher wiederholt einem Glühprozess unterworfen wurde. Rätlicher ist es, das Metall unter diesen Verhältnissen heiss zu bearbeiten, bei einer Temperatur gegen 200°. Enthält das Aluminium hingegen mehr als 5 % fremde Bestandteile (incl. Silicium), so kann es nur in der Hitze bearbeitet werden. Bei Gegenwart von 1 % an Schwermetallen lässt es sich walzen, sofern der Siliciumgehalt 10—15 % beträgt.

Es ist im allgemeinen nicht angemessen, das Metall bei der Bearbeitung oder beim Anlassen höher als bis 350 oder 400° zu erhitzen, ja, man hält sich zweckmässig lieber etwas unterhalb dieser Temperatur und erhitzt, wenn notwendig, nur einzelne Teile stärker, während die anderen je nach der weiteren Bearbeitung ausserhalb des Feuers oder zwischen zwei heissen Eisenblechen verbleiben, eventuell auch gekühlt werden können.

Als Beispiel für die Bearbeitbarkeit von Aluminium mittels Holzambosses und Holzhammers, speziell für Schiffszwecke, sei auf die dem Grafen J. de Chabannes la Palice gehörige Vergnügungsyacht „Vendenesse“ hingewiesen, an deren Bauchseite und Hintersteven Aluminiumkonstruktionen in ausgedehntem Masse zur Anwendung kamen. Das genannte Schiff wurde nach Victor Guilloux's Plänen von Godinot gebaut; als Metall diente eine dreiprozentige Kupfer-Aluminiumlegierung, die kalt geschmiedet und bearbeitet worden war und sich sehr gut bewährte. Die Stärke der Aluminiumbleche betrug 2—4 mm.

Die Anpassung der Platten an die Unterlage geschieht ganz analog wie bei Kupferblechen. Auch hier wird in der Kälte mit dem Holzklopfer gearbeitet. Das Metall behält die ihm gegebene Form gut bei; für Stücke mit bedeutenden Krümmungen und Ausbauchungen wird

zweckmässig ein Aluminium genommen, das nur sehr wenig legiert ist. Aluminium ist weich wie Kupfer und lässt sich gleich diesem ohne Schwierigkeit bohren, doch ist es vorteilhaft, möglichst scharfe Werkzeuge anzuwenden und sie vor dem Gebrauche mit Petroleum oder Terpentinöl einzufetten.

Auch das Nieten verursacht keine Schwierigkeit; die Bleche lassen sich, ohne zu zerreissen, gut hämmern, werfen sich nicht, bleiben gerade, höhlen sich an den Nietstellen nicht aus, so dass die Nieten selbst an Ausfräsungen gut halten. Höchstens zeigt das Metall, da es ja sehr dehnbar ist, manchmal das Bestreben, dort, wo sich die Nieten zu nahe dem Rande befinden, ein wenig auszubiegen. Sind die Nieten einmal eingeschlagen, so lassen sie sich selbst mit der Zange nur schwer entfernen; sie werden im allgemeinen schwächer gehalten als für Eisen, aber näher aneinander gerückt.

Das Aluminium lässt sich feilen und falzen, ähnlich dem Rotkupfer, mit dem es ja in mancherlei Hinsicht verglichen werden kann, nur dass man trachten wird, das Metall, falls es gehärtet werden soll, nach oftmaligem Ausglühen so viel als möglich kalt zu bearbeiten. Legiert und gehämmert lässt es sich tadellos drehen und hobeln, sofern die Instrumente scharf genug sind und schnell genug laufen. Letztere werden mit Terpentinöl oder Petroleum oder noch besser mit Seifenwasser, keinesfalls aber mit Öl, befeuchtet. Die Arbeit des Fräsens geht glatt von statten. Wenn sich die Fräsen, was häufig vorkommt, verstopfen, müssen sie durch Öl mittels einer Bürste gereinigt werden.

Das Aluminium kann sehr schön poliert werden, nur ist der Glanz nicht weiss wie bei Silber oder Nickel, sondern bläulich wie bei Zinn. Speziell einzelne Legierungen zeigen diese Nüance sehr deutlich. Die Stücke werden zunächst mit Bimsstein entfettet und hierauf mit Bürsten poliert, die mit einer Paste eingerieben sind. Letztere besteht aus halbfeinem Schmirgel, der mit Talg zu kleinen Brötchen angerührt ist. Die Politur wird schliesslich mit Polierseife unter Zuhilfenahme von Terpentinöl beendet.

Das reine Metall ist, geglüht, sehr schmiegsam, lässt sich leicht treiben, aber weniger gut härten, und besitzt, bearbeitet, nur geringe Steife; die Legierungen sind hingegen, speziell bei einem Gehalt von 6 % Cu, auch getrieben ungemein widerstandsfähig, aber schwerer zu bearbeiten. Lässt jedoch das Werkzeug eine Erhitzung des Metalles auf 100—150° zu, so wird dadurch die Behandlung wesentlich erleichtert. Kalt soll die Bearbeitung möglichst abgekürzt werden, um die Legierung nicht allzu sehr auf Spannung zu beanspruchen.

Aluminium-Lötverfahren.

Man kennt eine grosse Zahl von Verfahren, um Aluminium mit sich selbst oder einem andern Metalle zu löten, doch scheinen bisher wirklich praktische, leicht verwendbare und erprobte Methoden noch nicht gefunden worden zu sein. Man kann auf zwei verschiedene Arten arbeiten: entweder indem man die zu lötenden Flächen durch ein spezielles Lot, also durch eine leicht schmelzbare Legierung, mit einander verbindet, oder aber indem man — bei der sogenannten autogenen Lötung — jedes Hinzufügen eines Fremdmetalles oder einer Legierung vermeidet. In der Regel wird wohl das erste Verfahren angewendet.

Erstes Verfahren. Aus der grossen Zahl der hier in Betracht kommenden Rezepte und Vorschriften wollen wir im folgenden bloss die wichtigsten anführen.

1. Dr. Edward D. Self schreibt im „Moniteur scientifique" (1887) wie folgt: Die grosse Schwierigkeit, zwei Aluminiumstücke miteinander zu verbinden, beruht darauf, dass sich an der Lötstelle ein äusserst feines Thonerdehäutchen bildet, welches sich der Vereinigung des Metalles mit dem betreffenden Lote widersetzt. Bei grosser Sorgfalt sollen indessen nach Angabe Selfs mit folgender Legierung gute Resultate erzielt werden:

1. Type: 1 Teil Silber, 2 Teile Aluminium.
2. „ 85—95 Teile Zinn, 15—5 Teile Wismut.
3. „ 99 Teile Zinn, 1 Teil Wismut; bei Zusatz von 1 Teil Aluminium gewinnt dieses Lot sehr an Haltbarkeit.
4. „ 90 Teile Zinn, 5 Teile Wismut, 5 Teile Aluminium.

Man wärmt zunächst die beiden vorher wohl gereinigten Stücke vorsichtig an und führt hierauf das Lot mittels eines Loteisens zu, wobei Vaselin oder Paraffin als Flussmittel dienen.

2. Mourey (1859) giebt folgende Rezepte:

5. Type:	80 Teile Zink,		20 Teile	Aluminium
6. „	85 „	„	15 „	„
7. „	88 „	„	12 „	„
8. „	92 „	„	8 „	„
9. „	94 „	„	6 „	„

Zur Darstellung dieser Lötmittel wird zunächst Aluminium geschmolzen und hierauf Zink unter unausgesetztem Umrühren portionenweise eingetragen. Das Löten selbst wird mittels Lötkolbens vorgenommen; die Lötstellen werden mit einer Mischung aus 3 Teilen Kopaivbalsam und 1 Teil venetianischem Terpentinöl und einigen Tropfen einer schwachen

Mineral- oder Pflanzensäure (Phosphorsäure, Harnsäure) angefeuchtet, und das Zink während der ganzen Operation möglichst vor Oxydation geschützt.

3) Bourbouze (1866) lötet Aluminium, indem er die Flächen, die aneinander gefügt werden sollen, verzinnt. Zu diesem Zwecke bedient er sich, anstatt einfach Zinn anzuwenden, verschiedener Legierungen des Zinns mit Zink, mit Wismuth und Aluminium, und mit Aluminium allein; letztere Legierung hält er am vorteilhaftesten; die Menge der beiden Bestandteile wechselt je nach der Art der Weiterbearbeitung des betreffenden Gegenstandes.

Das Lot

10. Type: 10 Teile Aluminium, 44 Teile Zinn

wird besonders empfohlen. Dasselbe ist genügend dehnbar, um sich mit dem Hammer bearbeiten zu lassen; auf diese Art gelötete Stücke können gehobelt und gedrechselt werden. Unterliegen jedoch die Gegenstände keiner weiteren Behandlung, so wird zweckmässig ein weiches Lot angewendet, das weniger aluminiumhältig ist.

Für die Verzinnung selbst giebt Bourbouze keine besonderen Vorsichtsmassregeln an.

4. Recht zufriedenstellende Resultate soll ferner ein Lot geben von der Zusammensetzung:

11. Type: 5 Teile Zink, 2 Teile Zinn, 1 Teil Blei.

5. Wir haben in dem Abschnitte, der über leichte Legierungen handelt, einige Rezepte für die Darstellung von Lotmetallen aufgenommen, die wir hier wiederholen wollen.

Für Nickel-Zinn-Aluminiumlegierungen verwendet man

12. Type: 4 Teile Silber, 8 Teile Zink, 5 Teile Zinn (weiches Lot),
und 13. „ 5 „ „ 8 „ „ 5 „ „ (hartes Lot),
für Partinium

14. Type: 60 Teile Zink, 30 Teile Zinn, 4 Teile Nickel, 4 Teile Kupfer, geschmolzen mit 2 Teilen Kaliumarseniat.

6. Charpentier-Page bringt zwei Sorten Lotmetalle in den Handel,

15. Type: 48 Teile Zinn, 27 Teile Zink, 23 Teile Blei, 2,25 Teile Aluminium,

16. „ 40 Teile Zinn, 100 Teile Zink, 20 Teile Blei

und giebt für deren Behandlung folgende Vorschriften: Die Stücke werden mit Pottasche dekapiert und poliert, um die Oberflächen vollkommen blank und entfettet zu erhalten, der Lötkolben wird mit der Feile gereinigt und mit Salmiak bestrichen; ist er verzinnt, so genügt ein einfaches Abfeilen. Die Lötstellen dürfen weder mit Scheidewasser noch sonst

mit irgend einem Reagenz befeuchtet werden; sie werden mit einer der oben genannten Legierungen zunächst verzinnt, aneinandergefügt, und dann mit dem Löteisen wie gewöhnlich verlötet. Sind die Flächen einmal mit dem Charpentier-Page-Metall verzinnt, so haftet auch gewöhnliches Zinnlot ganz gut. Charpentier-Page hat nach seiner Methode selbst Rohre von beträchtlicher Länge verlötet.

7. Novel (Genf) stellt sehr widerstandsfähige Lotmetalle her, deren Zusammensetzung und Herstellung von dem Erfinder jedoch geheim gehalten werden. Bemerkenswert ist, dass von vier Proben, die im „conservatoire des arts et métiers" auf Zugfestigkeit geprüft wurden, drei nicht an der Lötstelle rissen.

8. Wagner empfiehlt folgende Zusammensetzung:

17. Type: 100 Teile Zinn, 165 Teile Blei, 9 Teile Zink.

9. Nach Lejcal giebt folgende Legierung gute Resultate:

18. Type: 2 Teile Zinn, 5 Teile Zink, 1 Teil Blei.

10. J. Richards hat im „Journal of the Franklin Institute" (1896) folgende Angaben veröffentlicht:

19. Type: 1 Teil Aluminium, 1 Teil Phosphor-Zinn (zehnprozentig), 8 Teile Zink, 32 Teile Kalk.

20. „ 2,38 Teile Aluminium, 78,34 Teile Zinn, 19,04 Teile Zink, 0,24 Teile Phosphor.

21. „ 2,38 Teile Aluminium, 71,12 Teile Zinn, 26,19 Teile Zink, 0,24 Teile Phosphor.

Richards hat beobachtet, dass sich im Momente der Verflüssigung dieser Legierungen eine leicht schmelzbare Verbindung von der Zusammensetzung 4 Teile Zinn und 3 Teile Zink abscheidet, die dauerhafter zu sein scheint und besser lötet.

11. P. d'Arlatan hat in der „Chronique Industrielle" vom 15. Dezember 1900 eine Anzahl von patentierten Vorschriften für die Darstellung von Lotmetallen veröffentlicht. Zunächst jene, die von S. Tailor in Birmingham vorgeschlagen wurde.

22. Type: 4 Teile Aluminium, 12 Teile Silber, 4 Teile Kupfer, 8 Teile Zink, 12 Teile Blei oder Kadmium, 60 Teile Zinn.

In einem Graphittiegel wird Silber geschmolzen und hierauf successive die anderen Metalle in der genannten Reihenfolge unter fortgesetztem Mischen mittels eines Stahlrührers zugesetzt.

23. Type: 30 Teile Zinn, 50 Teile Kadmium.

Dieses Lot, das von teigiger Beschaffenheit ist, wird auf den vorgewärmten Aluminiumgegenstand mittels eines Asbestpfropfens durch Reiben aufgetragen und hierauf die Lötung vorgenommen. Ganz analog sind

auch Legierungen aus Zinn-Zink und aus Zinn-Zink-Kadmium (engl. Patent Nr. 8406) zu behandeln. Ist ein Lötrohr zur Hand, so kann auch gewöhnliches Lotmetall zur Anwendung kommen, mit Chlorsilber als Flussmittel. Auch für sich allein kann Chlorsilber Verwendung finden, wenn man es in Pulverform auf die zu lötenden, wohldekapierten Flächen aufträgt und die Lötung wie gewöhnlich vornimmt.

Weiterhin wird in der genannten Publikation vorgeschlagen, das Aluminium zunächst mit einer Legierung von der Zusammensetzung:

24. Type: 1 Teil Aluminium, 5 Teile Zinn

zu verzinnen und hierauf mit derselben Mischung zu verlöten.

12. Veveys „Science Pratique" empfiehlt:

25. Type: 45 Teile Aluminium, 70 Teile Zink, 15 Teile Kupfer.

13. L. G. Delamothe, Chemiker in New-York, stellt der „Nature" zufolge ein Metall her, das

26. Type: 160 Teile Zinn, 40 Teile Zink, 10 Teile Britannia, 10 Teile Silber

enthält, wobei man unter Britannia eine Legierung versteht, die 100 Teile Zinn, 8 Teile Antimon und 2 Teile Kupfer enthält. Unmittelbar vor dem Gusse wird der Tiegel aus dem Feuer entfernt und unter fortwährendem Umrühren mittels eines Eisenstabes 1 g Phosphor zugesetzt, bis zu dessen vollständiger Verbrennung. Hierauf wird die Legierung in Stäbe gegossen, mit denen die zu verlötenden Teile verzinnt werden; die Lötung selbst kann entweder mit derselben Legierung oder mit gewöhnlichem Lote mit Hilfe eines Lötrohres oder Löteisens vorgenommen werden. Die Flächen sind vorher mit in Stearin gelöstem Harze gut zu entfetten und mit einer Bürste abzureiben.

14. Professor C. D. Thiving vom Knox College empfiehlt eine Legierung aus Zinn, Zink und Wismut, die sehr niedrig schmilzt und daher mit dem Lötkolben bequem behandelt werden kann. Sie wird weder durch Wasser noch durch feuchte Luft angegriffen und steht an mechanischer Widerstandsfähigkeit dem Aluminium kaum nach.

15. Gaston Tissandier weist in seinen „Recettes et Procédés utiles" darauf hin, dass, sofern die beiden Metalle zuvor auf galvanischem oder sonst einem Wege verkupfert werden, die Lötung auch mit den gewöhnlichen Mitteln leicht bewerkstelligt werden kann, nur muss man sorgfältig verhüten, dass der Kupferüberzug schmilzt oder sich abtrennt. Bezüglich der Verkupferung bemerkt Tissandier, dass man dort, wo es unthunlich ist, die zu lötenden Teile direkt in ein Kupferbad zu tauchen, auch durch Verwendung von mit Kupfersulfat getränktem Fliesspapier

sehr gute Resultate erzielen kann. Sobald die Berührung des Papiers mit der betreffenden Fläche und einem Stück Kupfer hergestellt ist, verbindet man mit letzterem den positiven, mit dem Aluminiumgegenstand den negativen Pol einer Batterie und erhält nach kurzer Zeit auf der zu lötenden Fläche einen festhaftenden Kupferüberzug. Auch eine Mischung von Harz, Talg, neutralem Zinkchlorid und Quecksilbersublimat soll recht gute Dienste leisten; gelötet wird zweckmässig mit einer Legierung von der Zusammensetzung:

27. Type: 52 Teile Kupfer, 46 Teile Zink, 2 Teile Zinn, mit Borax als Flussmittel.

16. In seinem „Recueil de procédés modernes“ giebt Marcel Bourdais mehr als zwölf verschiedene Lötverfahren für Aluminiumbronze und Aluminium, von denen wir die wichtigsten hier anführen wollen. Auch nach seiner Vorschrift sollen die Metalle zunächst mit Zinn-Aluminium verzinnt werden.

	Aluminium	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Nickel
28. Type:	30	20	50	—	—	—
29. „	—	—	—	95	5	—
30. „	—	—	—	97,5	—	25
31. „	9	6	85	—	—	—
32. „	20	15	65	—	—	—
33. „	—	—	5	95	—	—
34. „	12	8	80	—	—	—
35. „	6	4	90	—	—	—
36. „	75	—	—	25	—	—

17. Von Delécluse stammt eine sehr interessante Arbeit über die Lötprozesse für Aluminium und über die Methoden, dem Metalle seine Dehnbarkeit bei seinen verschiedenen Bearbeitungen zu erhalten.

18. Ludovic Olivers erwärmt das Aluminium mit Hilfe einer erhitzten Gusseisenplatte auf eine Temperatur von 230—250°, reibt die betreffenden Stellen mit einem Lote, dessen Zusammensetzung er nicht angiebt, gut ein, und sorgt mittels einer Metallbürste für dessen gleichmässige Verteilung, wobei dasselbe schmilzt und sich an die Flächen gut anlegt. Um die letzten Spuren Oxyd zu entfernen, werden die Lötstellen schliesslich noch sorgfältig abgerieben, die beiden Flächen aneinander gefügt, und die Lötung in gewöhnlicher Weise mit dem Löteisen beendet.

19. Otto Nicolaï verwendet ein Zink-Zinnlot oder sonst eine für diese Zwecke gebräuchliche Legierung und erreicht haftende Verbindung dadurch, dass er die Lötstellen mit gepulvertem Kadmiumchlorid oder Kadmiumjodid bedeckt.

20. In einem sehr eingehenden Vortrage, den W. S. Bates in der Sitzung der „American chemical society“ zu Chicago am 18. März 1898 gehalten hat, empfiehlt dieser die Legierung:

37. Type: 70 Teile Aluminium, 30 Teile Zinn,

die eine sehr sichere Bindung herbeiführen würde, wenn sie nicht mit der Zeit einer molekularen Umlagerung unterläge, durch die ihre Festigkeit leidet.

Die Legierung

38. Type: 81 Teile Aluminium, 19 Teile Kupfer

schmilzt allerdings schwerer als die vorhergehende, ist jedoch keiner molekularen Veränderung unterworfen, und giebt gleichfalls gute Bindung.

Die besten Resultate hat Bates mit einer ternären Legierung erhalten, von der Zusammensetzung:

39. Type: 70 Teile Aluminium, 20 Teile Zinn, 10 Teile Kupfer oder Silber.

Die Mengenverhältnisse dieser Metalle können zwischen weiten Grenzen schwanken, doch ist die angegebene Zusammensetzung die beste. Diese Legierungen löten vorzüglich und sehr fest. Einzelne unter ihnen zeigten nach Verlauf eines Jahres keine wie immer geartete Veränderung, andere, die monatelang versuchsweise in Wasser gelegen waren, bewiesen sich als vollkommen widerstandsfähig, ohne irgend ein Anzeichen eines galvanischen Angriffes.

Als Flussmittel verwendet Bates für weiches Lot, das sich bei relativ niedriger Temperatur bearbeiten lässt, Zinkchlorid, Stearin, Seife, Zucker, Quecksilberchlorid und gewisse Jodide; für hartes Lot, das nur bei höherer Temperatur schmilzt, Borax, Alkalifluoride, Lithiumchlorid.

21. Grant Hammond in San Francisco schlägt als Flussmittel eine Mischung von Jod, Zinn- und Quecksilberjodid und eines Kohlenwasserstoffes aus der Reihe des Vaselins vor, A. Gooch ein Gemisch von Fluornatrium, Fluoraluminium und Aluminium-Natriumchlorid, dann ferner ein Gemenge von Fluoraluminium, Fluornatrium und Zinkchlorid.

Grant Hammond giebt schliesslich dem Lotmetall:

40. Type: 100 Teile Zinn, 20 Teile Silber, 10 Teile Zink, 1 bis 6 Teile Aluminium,

vor anderen ähnlichen Zusammensetzungen den Vorzug.

Zweites Verfahren: Autogene Lötung.

Die Lötung ohne Zuhilfenahme eines fremden Metalles oder einer Legierung begegnet bei Aluminium grossen Schwierigkeiten.

1. Spring hat gezeigt, dass zwei sorgfältig bearbeitete Aluminiumstücke, wenn sie aneinandergepresst und auf 420° erhitzt werden, nach Verlauf von etwa acht Stunden Merkmale einer Verschmelzung erkennen lassen. Spannt man eines der Stücke in einen Schraubstock ein, so lässt sich das andere bearbeiten, ohne abzubrechen.

2. Von Bourgoin stammt eine Anzahl von Lötverfahren, die zum Teil in die Gruppe der Zinnlotprozesse gehören, zum Teil auch in die Reihe der autogenen Verfahren eingeordnet werden können. Der Vollständigkeit halber sei auf dieselben verwiesen.

3. Der Firma Haereus in Hanau a. M. verdanken wir die folgende Methode. Man bringt die in einer Ausdehnung von 5—10 mm wohl gereinigten Oberflächen der beiden Stücke, die verbunden werden sollen, vollkommen blank zur gegenseitigen Berührung; nun wird das Metall mit einem Lötrohre solange erhitzt, bis es eine ganz bestimmte Konsistenz annimmt. Ist die betreffende Temperatur erreicht, so hält man sie weiterhin konstant und bearbeitet unterdessen die beiden Stücke, die gegenseitig aneinander gedrückt werden, in geeigneter Weise solange mit dem Hammer, bis sie vollkommen ineinander verschmelzen. Nach dem Abkühlen ist die Bindung so fest, dass sie weder durch plötzliche Erschütterungen, noch durch Temperaturänderungen gelockert wird.

Galvanische Bearbeitung des Aluminiums.

Trotz der grossen Zahl von Versuchen auf dem Gebiete der galvanischen Aluminiumbehandlung ist man bis heute zu einer sicheren Methode der Verkupferung, Vernickelung, Vergoldung und Versilberung des Aluminiums noch nicht gelangt.

Verkupferung. In einer ausführlichen Arbeit weist Margot darauf hin, dass der wesentlichste Kunstgriff, festhaftende Kupferniederschläge auf Aluminium zu erhalten, darin liegt, das Metall von der Oxydschicht, von der es schon an und für sich bedeckt ist und die sich dann weiterhin im Kupferbade selbst bildet, zu befreien. Zu diesem Behufe lässt sich der folgende Weg einschlagen.

1. Entfettung des Aluminiums mit Hilfe von Alkalikarbonat, um so die Oberfläche rauh und poröse zu erhalten.

2. Das Metall wird in fliessendem Wasser gründlich gewaschen, dann in eine warme Lösung etwa 5%iger Salzsäure getaucht und hierauf mit reinem Wasser abgespült.

3. Die Platten werden in eine mässig konzentrierte, schwach angesäuerte Kupfervitriollösung eingesenkt, solange, bis sich ein gleichmässiger Überzug gebildet hat.

4. Sie werden hierauf neuerlich gut gewaschen, bis die letzten Spuren Chlor entfernt sind, und kommen schliesslich

5. in das galvanische Bad, wo die Verkupferung mittels elektrischen Stromes von statten geht.

Die „Société électrometallurgique française“ bedient sich zur Verkupferung des Aluminiums mit Erfolg eines Verfahrens, das dem eben beschriebenen ganz analog ist, nur mit dem Unterschiede, dass bei der Verkupferung durch blosses Eintauchen das Kupfersulfat durch eine schwach saure Kupferchloridlösung ersetzt ist.

Vergoldung und Versilberung. Man kann sagen, dass seit den ersten Versuchen in dieser Richtung ein wesentlicher Fortschritt nicht zu verzeichnen ist. Recht gute Resultate giebt das Verfahren von Lejcal, vorausgesetzt, dass nur dünne Metallüberzüge verlangt werden. Die zu versilbernden Gegenstände werden auf etwa 300^0 erwärmt und mit einem mit Zinnchlorid bestäubten Pfropfen eingerieben; auf diese Weise entsteht eine Schicht von anhaftendem Zinn, auf welche sich das Silber gut und glatt niederschlägt.

Auch die Gold- und Silberbäder der Société Vienne frères sollen sich recht gut bewährt haben. Die „Lumière électrique“[1]) berichtet hierüber wie folgt: Die Stücke, deren Versilberung gewünscht wird, werden zunächst mit Scheidewasser oder mit Salpetersäure dekapiert und hierauf auf 70—80^0 erwärmt. An Stelle der Salpetersäure können auch andere ähnlich wirkende Reagentien treten, doch ist Salpetersäure am zweckmässigsten und praktischesten. Nachdem die Stücke schliesslich noch in bekannter Weise mit feinem Bimsstein gereinigt worden, werden sie in die auf ca. 20—35^0 angewärmten Bäder von folgender Zusammensetzung eingesenkt:

Silberbad: 30 Teile Silber, 60 Teile Cyankalium, 1000 Teile destilliertes Wasser.

Goldbad: 7 Teile Gold, 49 Teile schwefligsaures Natron, 23 Teile Cyankalium, 23 Teile Natriumphosphat, 1000 Teile destilliertes Wasser.

Von Margot und Minet stammt der Vorschlag, das Aluminium vorerst nach der oben angegebenen Methode Margots mit einer dünnen, festhaftenden Schicht von Kupfer zu überziehen und erst das so vorbereitete Metall zu versilbern oder zu vergolden; auf diese Art lässt sich das Aluminium auch vernickeln und überhaupt mit jedem Metall überziehen, das auf Kupfer einen haftenden Niederschlag bildet.

1) „Lumière électrique“ vom 11. Juli 1891.

Aber auch direkt müsste sich das Aluminium — meiner Meinung nach — bei einiger Vorsicht auf folgendem Wege versilbern lassen.

Dass die unmittelbare Versilberung des Aluminiums bisher kaum gelang, dürfte darin seinen Grund haben, dass man gewöhnlich mit neutralen oder alkalischen Bädern arbeitete. Unter diesen Bedingungen hat das Metall das Bestreben, sich mit einer Oxydhaut zu bedecken, die sich nicht wieder auflöst und so das Anhaften des Silberspiegels verhindert. Würde man hingegen die betreffenden Stücke so vorbereiten und dekapieren, wie es Margot für die Verkupferung angiebt, und würde man als Badflüssigkeit eine mit Flusssäure schwach angesäuerte Lösung von Natrium-Silberdoppelfluorid anwenden, so käme man sicherlich zu sehr günstigen Ergebnissen.

Auf Grund dieser Erwägungen empfiehlt es sich, folgenden Weg einzuhalten. Die Aluminiumgegenstände werden, um die Oberfläche rauh und porös zu gestalten, vor allem mit einer verdünnten, warmen Lösung von Alkalikarbonat entfettet, hierauf gründlich gewaschen, in eine warme Lösung von Flusssäure getaucht und dann erst in das Fluorsilberbad eingehängt; etwa entstandene Thonerde wird von der Flusssäure alsbald gelöst. Unter diesen Umständen erhält man bei Stromdurchgang einen sehr glatten und gleichmässigen Silberüberzug. Hat der betreffende Gegenstand solche Dimensionen, dass er sich schwer dekapieren liesse, so genügt es, ihn im Silberbad für einige Sekunden als Anode zu schalten, indem dann das sich ausscheidende Fluor die Dekapierung besorgt. Nach kurzer Zeit ändert man die Stromrichtung, worauf die Versilberung beginnt.

Eine allgemeine Vorschrift, um **Metallüberzüge verschiedener Art** zu erhalten, besteht nach Golting darin, dass man das Aluminium in die betreffende Metallsalzlösung taucht und es dabei mit einem derart gewählten Metalle in Kontakt hält, dass die entstehende Kombination eine galvanische Kette bildet, in der das Aluminium negativer Pol ist.

Ein anderes Verfahren hat Weigner angegeben; Aluminium wird in einem Bade, das saures Kupferacetat, Eisenoxyd, Schwefel und Aluminiumchlorid enthält, der Beize unterworfen, hierauf mit einer Messingbürste abgerieben, wodurch sich ein Metallüberzug bildet, der die Fettschicht entfernt, die Poren verstopft und die Oberfläche ebnet, dann mit reinem Wasser gut gewaschen und schliesslich in die Elektrolysierzelle gesenkt. Die Methode soll sehr widerstandsfähige und haftende Überzüge geben.

Nach Lenseigne und Leblanc werden die zu galvanisierenden Aluminiumgegenstände in verdünnter Natron- oder Kalilauge oder in Salzsäure (1:10) dekapiert, hierauf gründlich in Wasser abgebürset, und

gelangen so behandelt, je nach der Art des gewünschten Überzuges, in eines der folgenden Bäder:

Goldbad: 40 Teile Goldchlorid, 40 Teile Cyankalium, 40 Teile Natriumphosphat, 2000 Teile destilliertes Wasser.

Silberbad: 20 Teile Silbernitrat, 40 Teile Cyankalium, 40 Teile Natriumphosphat, 1000 Teile destilliertes Wasser.

Kupferbad: 300 Teile Cyankupfer, 450 Teile Cyankalium, 450 Teile Natriumphosphat, 8000 Teile destilliertes Wasser.

Nickelbad: 70 Teile Nickelchlorid, 70 Teile Natriumphosphat, 1000 Teile destilliertes Wasser.

Die Temperatur dieser Bäder soll 60—70° betragen und während der ganzen Operation konstant gehalten werden; als Anode wählt man passend das Metall, dessen Salz im Elektrolyten gelöst ist.

D. Verwendungsarten des Aluminiums.

Das Aluminium hat sowohl im reinen Zustande als auch legiert mannigfachste Anwendung gefunden, nicht nur im Handel und im Kleingewerbe, sondern auch in der Grossindustrie, in der Chemie und Metallurgie.

a) Das Aluminium im Handel und Kleingewerbe.

Hierher gehören eine grosse Zahl von Gebrauchs- und Luxusgegenständen, wie Schlüssel, Visitkarten, Fingerhüte, Bürsten, Kämme, Brieftaschen, Zigarren- und Zigarettentaschen u. s. w., für die das Aluminium seiner Leichtigkeit halber sehr geschätzt ist; das Aluminium dient ferner zur Fabrikation von Operngläsern, Brillen, Messern, Uhren, Schmuckgegenständen, dann zu Küchen- und Haushaltungsgeräten, Tassen, Schüsseln, Rechauds, Theemaschinen, zu Feldausrüstungsgeräten u. s. w. Für Gegenstände von kleiner oder mittlerer Dimension, bei denen keine besondere Festigkeit verlangt wird, macht unser Metall schon heute dem Kupfer, Nickel, Neusilber und Messing erfolgreich Konkurrenz, da es bei gleichem Volum billiger zu stehen kommt. Aber auch

b) in der Grossindustrie

hat sich das Aluminium ein weites Anwendungsgebiet errungen. Hier ist vor allem der Aluminiumguss zu nennen, von dessen Wichtigkeit und Bedeutung uns die letzte Pariser Weltaustellung (1900) ein anschauliches Bild zu geben vermochte. Maxime Corbin, der Erfinder einer sehr widerstandsfähigen Aluminiumlegierung, hatte eine nicht zerlegbare Gebirgslafette ausgestellt, die nur 78 kg wog, während die derzeit von der französischen Armee angenommene 285 kg schwer ist; von dem-

selben Aussteller stammte ein Modell zu eine Grundplatte für eine 80pferdige Dynamomaschine; das Gewicht derselben betrug 185 kg, während die gleiche Konstruktion in Stahl 380 kg wiegen würde. Übrigens hat Corbin bereits 150 Stück derartiger Maschinenteile für elektrische Wagen geliefert.

Partin erhielt mit seinem Partinium Aluminiumgussstücke, die eine Festigkeit von 18—20 kg pro mm² zeigten. Einzelne derartige Maschinenteile haben auf der Ausstellung in Fachkreisen lebhaftes Interesse erweckt, vor allem ein Gestell für eine 50pferdige Dampfmaschine, mit einem Gewicht von nur 75 kg. Der Guss dieses grossen Stückes von über 1 Cubikmeter Inhalt war vollkommen gelungen, er zeigte weder Blasen noch sonstige Fehler, wie sie ja nicht selten bei Gussarbeit vorzukommen pflegen.

Selbstverständlich hat auch das Automobil und das Zweirad den Legierungen des Aluminiums und besonders dem Partinium ein neues Anwendungsgebiet eröffnet; auch hierin hat die letzte Weltausstellung ein recht anschauliches Bild gegeben, indem sie uns eine grosse Zahl von Automobilbestandteilen vorführte, so Geschwindigkeitsregulatoren, Rollen, Friktionsräder und grössere und kleinere Modelle aller Art.

In hohem Masse wurde die Aufmerksamkeit der Besucher durch eine Aluminiumglocke gefesselt, die bei 70 cm Höhe und bei 50 cm grösster Breite ungefähr 15 kg wog und, angeschlagen, einen Ton gab, der sich von dem einer Bronzeglocke nicht unterschied. Von den übrigen Ausstellungsobjekten Partins seien erwähnt: ein Anker, der bei mehreren Ballonfahrten der Herren Hervieu, Mallet, Gilbert und Variclé in Verwendung stand und sich speziell bei einer der so stürmischen Fahrten Hervieus in Russland gut bewährte, eine Säule mit Kapitäl, die eine Vorstellung gab von der Brauchbarkeit des Aluminiums für ornamentalen Schmuck, eine ziselierte Tasse, die altem Silber täuschend ähnlich sah, eine Statuette, ein Aschenbecher, eine Psyche, ein schön gearbeiteter Handspiegel, ein Waschbecken, ein Wasserkrug u. s. w.

Die Bedeutung, die dem Aluminium als Material für Leitungsdrähte zukommt, haben wir schon oben hervorgehoben; es wiegt und kostet bei gleicher Leitfähigkeit weniger als Kupfer. Auch zu Röhren lässt sich das Aluminium verarbeiten, und werden dieselben mit Vorliebe zu optischen Instrumenten verwendet; man hat auch versucht, Aluminiumröhren in die Fahrradtechnik einzuführen, indem man den Rahmen aus einer leichten Legierung darstellen wollte, dem man durch guten Guss, Umschmelzung und weitere passende Behandlung grösstmögliche Festigkeit zu geben beabsichtigte, doch glaube ich, dass das Aluminium ebensowenig

wie andere Metalle mit Stahl dort konkurrieren könne, wo es sich gleichzeitig um Leichtigkeit und ausserordentliche Widerstandsfähigkeit handelt.

Gewalztes Aluminium findet hauptsächlich für Schiffkonstruktionen und zu Kriegszwecken vielfache Verwendung. Der erste, der gewalzte Aluminiumplatten von grossen Dimensionen für den Schiffsbau herstellte, war Charpentier-Page, der auch zuerst auf die enormen Vorzüge des Aluminiums für Feldausrüstungsgeräte hinwies und diesbezüglich in Gemeinschaft mit Japy eine grosse Zahl von Typen schuf.

Die zahlreichen mechanischen Versuche, die von Charpentier-Page an Aluminium und an Kupfer-Aluminiumlegierungen angestellt wurden, haben wir schon früher erwähnt. Hier mögen noch einige Versuche folgen, die sich auf eine sehr widerstandsfähige und technisch vorzüglich verwertbare Legierung beziehen.

Harter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,98.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro m	0,01598 Ω
Widerstand pro km Länge und mm² Querschnitt . . .	50,17 Ω
Kupferdraht von denselben Dimensionen, bei 15° C. .	17,4 Ω
Verhältnis d. Leitfähigkeiten	34,6 %

Mechanische Versuche.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes mm	105	105	105
Bruchfestigkeit . kg	140	139	137,65
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt kg	44,57	44,2	43,82
Ausdehnung . . mm	3,5	3,5	2,9
Prozent. Ausdehnung	3,3	3,3	2,7

Die Verwendbarkeit des Aluminiums für Kriegszwecke wurde auf der Weltausstellung durch ein hochinteressantes Objekt demonstriert, nämlich durch eine zerlegbare Brücke aus Aluminium, welche die Sedanwerke im „palais des armées de Terre et de Mer" ausgestellt hatten. Es ist dies eine tragbare Brücke, die unter der Leitung des Generals Dumont und nach den Plänen des Kommandanten Houdaille konstruiert wurde. Ihre Spannweite beträgt 15 m; sie besteht aus drei Längsbalken, die zusammen 900 kg wiegen, das Gewicht des Brückenbelages beträgt 600 kg, so dass die ganze Brücke 1500 kg wiegt. Ihre Maximalbelastung ist kommissionel zu 9000 kg angegeben worden, d. i. 600 kg pro Längenmeter. Bei dieser Belastung beträgt die Durchbiegung 70 mm, unbelastet 22 mm.

Die Brücke ist stark genug, um einen mit sechs Pferden bespannten Wagen von 2300 kg Gewicht und 40 Mann zu tragen.

Feldausrüstungsgeräte. Nach den Herbstmanövern 1894 wurde dem französischen Kriegsminister über die versuchsweise Einführung

einzeler Aluminiumgeräte als Ausrüstungsgegenstände ausführlich Bericht erstattet. Das Aluminiumkochgeschirr wiegt in den drei verschiedenen Grössentypen 540, resp. 285 und 50 g. Die sogenannte kleine Ausrüstung, für welche dieselben Gegenstände 385, resp. 215 und 40 g wiegen, gab allerdings bei den diesbezüglichen Versuchen minder befriedigende Resultate, denn während die grosse Ausrüstung allen Anforderungen während der Manöver vollkommen entsprach, hatte die letztgenannte bald den Dienst versagt.

Da das Gesamtgewicht des Eisenkochgeschirres, wie es heute noch in der französischen Armee eingeführt ist, 1385 g beträgt, gegenüber 875 g bei Aluminiumverwendung, so erleichtert sich im letzteren Falle das Gepäck des Mannes um nicht weniger als um 510 g. Ausser Frankreich haben auch andere Länder, wie Deutschland, Russland und Österreich, entsprechende Versuche unternommen und teilweise Aluminiumgeräte eingeführt.

Schiffskonstruktionen. Das erste Schiff, bei welchem Aluminium in grösserem Massstabe zur Anwendung kam, war wohl die „Vendenesse“ des Grafen J. de Chabannes La Palice, die, nach den Plänen Victor Guilloux's von Godinot gebaut, im Dezember 1893 zu St. Denis auslief. Während aller seiner Fahrten wurde das Verhalten des Schiffes sorgfältig von Guilloux geprüft, so dass wir wertvolle Beobachtungen besitzen, deren wichtigste im folgenden genannt werden mögen.

Drei Monate nach der Abfahrt wurde das Schiff in Havre einer eingehenden Besichtigung unterzogen und im Innern vollkommen intakt befunden. Aussen waren an einigen Stellen, wo der Anstrich beim Stappellauf oder während der Fahrt Seine abwärts verletzt worden war, die Nietköpfe leicht oxydiert, und zeigten die blanken Teile, abgesehen von einer ziemlich gleichmässigen, übrigens recht geringfügigen Oxydation, die von Thonerdebildung herrührte, einzelne stärkere Beschädigungen. Das Schiff wurde ausgebessert, überstrichen und setzte bald hierauf seine Fahrt fort, um nach Verlauf von etwa zwei Monaten sich auf der Werfte zu Honfleur einer abermaligen Revision zu unterziehen. Guilloux fand diesmal das Fahrzeug in tadellosem Zustande; selbst an jenen Stellen, wo sich Muscheln an den Schiffskörper angesetzt hatten und der Anstrich entfernt war, hatte das Aluminium seinen Glanz unverändert beibehalten. Nur am Deck waren hier und da Anzeichen beginnender Oxydation bemerkbar; allerdings war letzteres nicht gestrichen, sondern nur mit Wachstuch bedeckt, das sich grossenteils losgelöst hatte.

Auch bei einer dritten fachmännischen Begutachtung zeigte sich die „Vendenesse“ im Innern ganz unversehrt, nur dort, wo sich unter

Holzverkleidungen Wasserspülungen befanden, war eine deutliche, jedoch belanglose Einwirkung auf das Metall erkennbar. Das Deck hingegen war in seiner ganzen Ausdehnung mit einer aus Thonerde, Wachstuchresten und Eisenleim bestehenden Schicht bedeckt, die, vorsichtig gesammelt, getrocknet und analysiert, ein Totalgewicht von 8 kg ergab, darunter 5 kg Aluminium. Dies entspricht, auf die ganze Oberfläche des Decks (20 m^2) gerechnet, einer Abnützung von 0,1 mm, die bei Anwendung eines Anstriches hätte vermieden werden können, und die übrigens kaum besondere Unzukömmlichkeiten bereiten würde, wenn die Oxydation gleichmässig fortschreiten würde, so dass sich die Haltbarkeit der betreffenden Metallteile im voraus bestimmen liesse. Leider ist letzteres nicht der Fall; während einzelne der genieteten Bleche, aus welchen das Deck bestand, gleichmässig angegriffen waren, zeigten andere ganz unregelmässige Unebenheiten und Vertiefungen; am stärksten war das hinterste Blech beschädigt; auch die Teile in der Nähe einer (kupfernen) Ventilationsvorrichtung hatten sehr gelitten.

Die Stücke, die am meisten oxydiert waren, wurden bis zur vollständigen Entfernung des Thonerdeüberzuges abgefeilt und paarweise in eine Natriumchloridlösung getaucht, um die elektromotorische Kraft der eventuell entstehenden Kette zu messen. Sie betrug 0,05 — 0,10 Volt und erreichte ihren höchsten Wert, als als Kathode das stärkstoxydierte Blech genommen wurde. Es folgt hieraus, dass zur Herstellung des Decks nicht chemisch ganz identische Bleche verwendet wurden, so dass sich Lokalströme ausbilden konnten, welche die Oxydation hervorriefen. Für Schiffskonstruktionen ist es also eine der wesentlichsten Bedingungen, nur solches Aluminium zu gebrauchen, das durch eine Reihe sorgfältiger Umschmelzungen vollkommen homogen geworden ist.

Wie wichtig dieses Erfordernis ist, ersieht man daraus, dass das Torpedo „La Foudre", welches die französische Regierung kurz nach den Probefahrten der „Vendenesse" von dem Engländer Yarrow bauen liess, bald zu Grunde ging, da auf ausschliessliche Verwendung homogenen Metalles nicht genug Bedacht genommen wurde.

Von weiteren Aluminiumschiffen seien erwähnt:

Die zerlegbaren Fahrzeuge Lefebvre's (gebaut in Gemeinschaft mit Guilloux), die in den letzten Jahren nach den afrikanischen Gewässern entsendet wurden und sich dort gut bewährten. Ein Modell war in der Weltausstellung 1900 zu sehen. Die zerlegbare „Etienne" (10 Tonnen), mit einem Totalgewicht von 1050 kg, gebaut im Jahre 1893, restauriert von Oberst Marchand nach dreijähriger Fahrt am Kongo. Auf diesem Schiffe hat Kommandant Baratier ganz Bakr-el-Ghazal erforscht und machte Marchand die Fahrt nach Fachoda (10. Juli 1898). Be-

gleitet wurde diese Expedition von den beiden Schiffen „Commandant Besançon“ (8 Tonnen; 400 kg schwer) und „Jules Davoust“, die beide im Jahre 1893 gebaut wurden.

Die Fahrzeuge „Crampel“, „Lauzière“ und „Pleigneur“ (13 Tonnen) befanden sich noch im Jahre 1900 auf den Gewässern des Kongo, während „Grall“, „Livrell“, „Pronci“ und „Jansaric“ (50 Tonnen; gebaut 1894) derzeit den Niger befahren.

Das Material für diese Schiffskonstruktionen, die Aluminiumplatten, lieferten grossenteils die Fabriken von Charpentier-Page und die Sedanwerke, unter der Direktion Dreyfus', Pariser Repräsentanten der „Société Electro-métallurgique Française“. — Einzelne Vergnügungsyachten wurden auch in Deutschland und in der Schweiz gebaut. Escher Wyss & Comp. in Zürich haben auf der Weltausstellung ein Schiff mit zweipferdigem Petroleummotor ausgestellt, das 400 kg wog und 5—6 Knoten zurückzulegen vermochte; ferner ein kleines Fahrzeug für 4 Personen mit nur 48 kg Gewicht.

Von Rennschiffen seien erwähnt: die „Luna“ des Herrn Arons (5 Tonnen) und der „Alumin“ des Herrn Huldschinski (10 Tonnen), beide in Berlin. In aller Erinnerung ist wohl noch der Wettlauf der „Coupe America“ im Jahre 1895, an dem sich von amerikanischer Seite der „Defender“ und von englischer Seite der „Vigilant“ beteiligten. Letzterer war mit Platten aus Bronze Tubin, ersterer mit Platten von Bronze-Aluminium ausgelegt.

Dass Aluminium auch in der Aeronautik gute Dienste leistet, wurde schon oben erwähnt; es dient hier hauptsächlich zur Herstellung des Ballonskeletts und hat sich in dieser Hinsicht vorteilhaft bewährt, indem diese innere Versteifung den Ballon gegen Sturm und sonstige Unfälle bedeutend widerstandsfähiger und verlässlicher macht. Der russische Ingenieur Tschernouchouko hat einen derartigen Ballon gebaut, der bei 4800 kg Gewicht 100 Mann und eine Tonne Gepäck aufzunehmen vermochte.

c) Aluminium in der Chemie und Metallurgie.

Das Aluminium findet als Reduktionsmittel bei der Schmelze von Gusseisen, bei der Raffination von Stahl, bei der Darstellung gewisser Metalle, in der sogenannten Aluminothermie, ferner zur Phosphorgewinnung und in der Photochemie weitgehende Anwendung.

Phosphordarstellung. Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Möglichkeit, Aluminium zu löten, machte Prof. Rossel in Bern die Beobachtung, dass Phosphate durch Aluminium reduziert werden. Als

Rossel nämlich in einem Porzellantiegel ein Gemenge von dünnblättrigem Aluminium und phosphorhältigen Substanzen (Phosphaten) erhitzte, beobachtete er, dass aus dem Schmelzflusse kleine Flammen zeitweise aufzuckten. Er wiederholte den Versuch in einer geschlossenen Röhre, um die Oxydation der abziehenden Dämpfe zu vermeiden, und konnte so leicht im Reaktionsprodukte Phosphor nachweisen, und zwar in einer Ausbeute von etwa 30% des Ausgangsmaterials. Um alle Phosphorsäure zu Phosphor zu reduzieren, musste der Mischung von Aluminium und Phosphaten (oder besser Metaphosphaten) Kieselerde zugesetzt werden.

In der **Photochemie** kann das Aluminium nach zwei Richtungen verwertet werden. Nach dem Vorschlage des französischen Chemikers Clemmon soll Gold und Silber aus den unbrauchbar gewordenen photographischen Bädern auf die Weise gefällt werden, dass in die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung eine Aluminiumplatte eingetaucht wird; alsbald scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung Gold ab; Silber fällt als Chlorid.

Ein zweiter Vorschlag rührt von Prof. Glusmaff her. Dieser will Aluminium als Beleuchtungsquelle für photographische Aufnahmen im Dunkeln an Stelle von Magnesium setzen und giebt folgende Rezepte an:

1. 21,7 Teile gepulvertes Aluminium, 13,8 Teile Schwefelantimon, 64,5 Teile Kaliumchlorat.

Die Verbrennung dieser Mischung währt nur $^1/_{17}$ Sekunde.

2. 30 Teile gepulvertes Aluminium, 70 Teile Kaliumchlorat.

Dieses Gemenge verglimmt innerhalb $^1/_5$ Sekunde.

In anderer Weise wirkt das Aluminium chemisch als **Reduktionsmittel bei der Raffination von Gusseisen, Stahl und anderer Metalle.** Die Oxydbildung, die beim Schmelzen mancher Metalle an der Luft eintritt, wird bei Zusatz von Aluminium durch dessen reduzierende Eigenschaften verhindert, gewisse in den Metallen vorhandene Verunreinigungen werden gleichfalls reduziert, so dass ein blasenfreier Guss erzielt wird, der infolge der Elimination etwa eingeschlossener Oxyde weder brüchig noch spröde ist. Nach Langley soll je nach der Natur des zu raffinierenden Metalles Aluminium in folgenden Mengen zugesetzt werden:

0,016—0,030% Al bei Martinstahl mit 0,5% C.,
0,020—0,050% Al bei Bessemerstahl mit 0,5% C.,
0,011—0,025% Al bei Bessemerstahl mit mehr als 0,5% C.

Die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft raffiniert

Stahl	mit 0,004—0,025%	Aluminium,
weichen Stahl	„ 0,01 —0,1 %	„
Gusseisen	„ 0,2% Aluminium,	

Kupfer	mit	0,1 —0,25 %	Aluminium,
Messing	„	0,1 —0,50 %	„
Nickel	„	0,027—0,09 %	„

Foucau ist der Ansicht, dass man in der Metallurgie des Eisens die Darstellung kohlenstoffhältigen Ferrosiliciums wird ganz vermeiden und die Anwendung von Ferromangan wird wesentlich einschränken können, indem das Aluminium berufen sei, ersteres vollkommen und letzteres in allen jenen Fällen zu ersetzen, wo es sich nicht gerade um die Entfernung von Schwefel handelt. Bei Nickelstahl findet das Aluminium gleichfalls vorteilhaft Verwendung, indem es dessen Guss wesentlich erleichtert. Abgesehen vom Eisen erhält man auch bei anderen Metallen mit Hilfe des Aluminiums sehr reine und gleichmässige Güsse, die sich in Kälte und Wärme gleich gut bewähren.

Keep, Ingenieur der amerikanischen Gesellschaft „The Michigan Store", hat in Gemeinschaft mit Malbery und Vorce den Einfluss des Aluminiums auf geschmolzenes Eisen sehr sorgfältig untersucht, und hat nachweisen können, dass Aluminium den chemisch gebundenen und den gelösten Kohlenstoff in Graphit verwandelt und ihn eigentümlicherweise hindert, sich in den Blasen anzuhäufen, vielmehr dessen gleichmässige Verteilung in der ganzen Masse im Momente des Abkühlens bewirkt.

Den Einfluss wechselnder Mengen Aluminium speziell auf weisses Gusseisen giebt folgende Tabelle wieder:

Bei	Zusatz	von	0 %	Aluminium	Bruch	weiss,
„	„	„	0,25 %	„	„	grauweiss,
„	„	„	0,50 %	„	„	glänzendgrau,
„	„	„	0,75 %	„	„	grau,
„	„	„	1,00 %	„	„	dunkelgrau.

0,25 % Aluminium sollen nach Keep hinsichtlich der Beschaffenheit der Bruchflächen 0,62 % Silicium äquivalent sein.

Den Einfluss von Aluminium auf Eisencarbid hat T. W. Hogg sorgfältig studiert. Er weist zunächst darauf hin, dass in diesen Carbiden so viele fremde Bestandteile enthalten sind und in so verschiedenen Mengenverhältnissen, dass es ungemein schwierig ist, die Rolle jedes einzelnen von ihnen in den verschiedenen Modifikationen des der Einwirkung von Aluminium unterworfenen Kohlenstoffeisens exakt zu bestimmen. Die Schwierigkeit einer solchen Untersuchung wird noch grösser, wenn man auch den Einfluss beachtet, den gewisse spezielle Umstände, so die Schwankungen in der Schmelztemperatur und in der Erstarrungsgeschwindigkeit des Gusseisens, erfahrungsgemäss ausüben.

Ein anderer Umstand, der gleichfalls wesentlich ist für die Leichtigkeit, mit der der Kohlenstoff aus dem gebundenen in den graphitartigen Zustand übergeht, ist der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff überhaupt. In dieser Hinsicht kann das Eisen gewissermassen mit einer mehr oder minder gesättigten Salzlösung verglichen werden. — T. W. Hogg hat zahlreiche Versuche angestellt, die geeignet sind, in diesem noch wenig erforschten Gebiete einiges Licht zu verbreiten. So fand er, dass Zusatz von 1 % Aluminium den gebundenen Kohlenstoff wesentlich modifiziert, indem er ihn in Graphit verwandelt. Bei Zusatz von mehr Aluminium zeigt der Kohlenstoff das Bestreben, wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückzukehren, bei Gegenwart von 12 % Aluminium hat er letzteren zum allergrössten Teile wieder erlangt.

In einer im September 1891 erschienenen Arbeit, die von der Bedeutung des Aluminiums für die Stahlraffination handelt, kommt Le Verrier, Professor am „Conservatoire des Arts et des Métiers", zu folgenden Ergebnissen:

1. Aluminium ist ein energisches Reduktionsmittel, und obwohl es direkt schwer zu oxydieren ist, reduziert es in der Hitze fast alle Metalloxyde.

2. Aluminium macht weichen Stahl im geschmolzenen Zustande leicht flüssig.

3. Aluminium verhindert besser als jeder andere Zusatz die Entstehung von Blasen.

Aluminium als Reduktionsmittel zur Darstellung von Metallen und Legierungen. Wir haben schon oben (Seite 101) ein Beispiel gegeben für die Gewinnung einer Legierung (Chrom-Aluminium) durch Reduktion des betreffenden Salzes mittels Aluminiums nach Wöhler, und Wöhler war es ja auch, der überhaupt zuallererst Metalle als Reduktionsmittel in der Pyrochemie verwendete.

Über denselben Gegenstand hat Charles Combes eine sehr interessante Arbeit veröffentlicht, die er am 25. Juni 1896 der „Académie des sciences" vorlegte. Es gelang ihm, folgende Legierungen darzustellen:

Nickel-Aluminium, mit 20 % Nickel. Aluminium wird auf Nickelsulfit (NiS) einwirken gelassen; die Reaktion geht stürmisch unter Aufbrausen vor sich.

Mangan-Aluminium. Wasserfreies Manganchlorid wird in geschmolzenes Aluminium eingetragen; es bildet sich Aluminiumchlorid, das sich schnell verflüchtigt und in einem Kondensationsapparate aufgefangen werden kann, und eine 4 % Mangan enthaltende Legierung mit dem Spiegeleisen ähnlichen, krystallinischen Bruche.

Chrom-Aluminium. Aluminium und Chromchlorid geben unter heftigem Aufschäumen die schon seiner Zeit von Wöhler gefundene Legierung. Bei einem Gehalt von 7 % Chrom ist sie spröde und zeigt krystallartige Struktur; bei 13 % Chrom wird sie vollkommen krystallinisch und lässt sich im Mörser pulvern.

Aluminothermie.

Bisher haben wir nur solche Verfahren zur Darstellung von Aluminiumlegierungen beschrieben, die auf der Reduktion von Haloiden oder Sulfiden beruhen. Ausser diesen giebt es noch eine Gruppe von Methoden, die man unter der Bezeichnung „Aluminothermie“ zusammenfasst, und die die Reduktion von Metalloxyden zum Gegenstand haben.

Schon im Jahre 1885 versuchten die Brüder Tissier, Braunstein durch Aluminium zu reduzieren, ohne jedoch zu einem Resultate zu gelangen. Später erhitzten sie ein Äquivalent Eisenoxyd mit drei Äquivalenten Aluminium zur Weissglut und erhielten so unter explosionsartigen Erscheinungen einen Metallregulus mit 60,3 % Eisen und 39,7 % Aluminium.

Auch Kupferoxyd wird durch Aluminium bei Weissglut reduziert; bei Bleiglätte findet die Reduktion gerade bei ihrer Schmelztemperatur statt, und zwar so heftig, dass die Schmelze aus dem Tiegel geschleudert und der Deckel eines kleinen Perrotschen Gasofens gehoben werden kann. Dieselbe Erscheinung wurde auch von Boussingault beobachtet, und auch Richards erwähnt sie in seinem Werke über Aluminium.

Ritto hat Uranoxyd durch gekörntes Aluminium reduziert und dabei eine Legierung mit 65 % Uran und 35 % Aluminium erhalten. Moissan ist es unter anderem gelungen, die schwerschmelzbaren Metalle, wie Molybdän, Wolfram, Titan, Chrom u. s. w., in Roheisen, Gusseisen, Stahl, Bronze einzuführen, und zwar mit Hilfe von Legierungen, die mittels direkter Reduktion des betreffenden Oxydes durch Aluminium — ohne irgend welchen Zusatz eines Fluss- oder Schmelzmittels — gewonnen worden waren. Auch die Reduktion von Kieselsäure wurde auf diese Weise ermöglicht. Mischt man zwei Moleküle SiO_2 und vier Moleküle Al innig miteinander und erhitzt vorsichtig, so findet bei 800° Reduktion von Kieselsäure zu Silicium statt. — Ein sehr siliciumreiches Metall hat Verfasser dadurch erhalten, dass er in geschmolzenes Aluminium Kaliumsilikat eintrug.

Untersuchungen von Hans Goldschmidt. Während alle bisher genannten Forscher nur zu Aluminiumlegierungen gelangten, war Hans Goldschmidt der erste, der reine Metalle durch Reduktion gewisser

Metalloxyde darstellte, und der so zum eigentlichen Schöpfer der „Aluminothermie“ wurde. Hatten auch schon vor Goldschmidt zahlreiche Versuche gelehrt, dass die Reduktion einzelner Metallsalze und Metalloxyde unter äusserster Heftigkeit, häufig explosionsartig verläuft, so fehlten doch noch irgend welche sichere Angaben über die Höhe der betreffenden Reaktionstemperatur. Man wusste noch nicht, dass die Verbrennungstemperatur des Aluminiums genügend hoch sei, um Thonerde ohne Gegenwart eines Flussmittels und selbst um Chrom zu schmelzen, welch letzteres Metall bekanntlich zu den schwerst schmelzbaren gehört und bis dahin nicht einmal im elektrischen Lichtbogen verflüssigt werden konnte.

Vergleicht man die Verbrennungswärme einiger anderer Elemente, wie man sie in den Tabellen von Landolt und Börnstein angegeben findet, mit der des Aluminiums, wie sie von Dr. Strauss, Physiker der Firma Friedrich Krupp in Essen, erhalten wurde, so kommt man zu folgenden instruktiven Zahlen, die wir einem Hinweise Goldschmidts entnehmen.

Element	Verbrennungswärme	Element	Verbrennungswärme
Wasserstoff	34000 Cal.	Calcium	3283 Cal.
Kohlenstoff	8317 „	Schwefel	2200 „
Aluminium	7140 „	Zink	1314 „
Magnesium	6077 „	Kupfer	321 „
Phosphor	5964 „	Silber	27 „
Natrium	3293 „		

Arbeitet man mit grossen Quantitäten, wie dies ja in der Absicht Goldschmidts lag, so begegnet man einer doppelten Schwierigkeit. Es muss erstens die Heftigkeit der Reaktion möglichst gemildert und zweitens ein Tiegelmaterial gefunden werden, das durch schmelzflüssiges Aluminium nicht angegriffen wird. Die Reaktion muss so geführt werden, dass die sich bildende Thonerde sich an die Innenwände des Reaktionsgefässes anlegt, so dass der Behälter schon an und für sich durch die Thonerdeschicht vor weiterem Angriffe geschützt ist.

Es galt ferner, die theoretisch und praktisch gleich wichtige Frage zu entscheiden, ob es möglich sei, die Reaktion so zu leiten, dass die einmal begonnene Verbrennung von selbst, ohne weitere Wärmezufuhr, fortschreite, und zwar könnte die Zündung entweder kalt geschehen, vorausgesetzt, dass die Mischung an und für sich geeignet ist, die Verbrennung zu unterhalten, oder aber warm, das heisst derart, dass das Gemenge zunächst auf eine dem weiteren spontanen Reaktionsverlauf günstige Temperatur gebracht wird und dann sich selbst überlassen bleibt. Dieser Temperaturpunkt hätte natürlich nur auf experimentellem Wege bestimmt werden können.

Man kann sich leicht eine Vorstellung bilden von den technischen Schwierigkeiten, die bei Ausarbeitung dieses aluminothermischen Verfahrens aufgetreten sind, Schwierigkeiten, die wohl niemals hätten überwunden werden können, wenn sich thatsächlich die Notwendigkeit herausgestellt hätte, das Gemisch zunächst bis auf die Entflammungstemperatur künstlich vorzuwärmen.

Das erste Metall, das Goldschmidt aluminothermisch darzustellen trachtete, war Chrom. Nachdem er konstatiert hatte, dass sich Chromoxyd durch Aluminium reduzieren lasse, mischte er in einem Tiegel beide Substanzen innig miteinander und versuchte zunächst mit einer Stichflamme, das Gemenge lokal zu entzünden; doch erst nach vielen erfolglosen Bemühungen gelang es ihm, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen die Mischung thatsächlich zur Entflammung kommt, und die Reaktion dann vom Entzündungsorte aus in leicht kontrollierbarer Weise fortschreitet. Ein neuer Weg thermochemischer Forschungen war durch diese bahnbrechenden Arbeiten eröffnet und gleichzeitig die Grundlage gegeben für einen neuen Industriezweig, die Aluminothermie.

Es handelte sich jetzt nur noch darum, die Methode technisch auszubilden, speziell hinsichtlich der Ingangsetzung der Reaktion. Es ergab sich, dass sich hierzu am besten eine Mischung von Aluminium und solcher Oxyde oder Superoxyde eigne, die ihren Sauerstoff leichter abgeben als Chromoxyd. Dieses Zündmaterial wurde zweckmässig innerhalb der Reaktionsmasse in eine kleine Höhlung eingesetzt und mittels einer Stichflamme entzündet, worauf die Reaktion nach ein bis zwei Minuten ihren Anfang nahm. An Stelle der Flamme trat alsbald ein Magnesiumband, welches einfach durch ein Zündhölzchen zur Entflammung gebracht wird. Die Zündmischung, deren sich Goldschmidt heute bedient, und die er „Zündpatrone" nennt, hat die Form einer kleinen Kugel aus gepulvertem Aluminium und Baryumsuperoxyd, an die sich ein Magnesiumstreifen anschliesst. Je nach der Menge der zugesetzten Zündmasse lässt sich der Verlauf der Reaktion leicht regulieren.

Auf diese Weise gelang es Goldschmidt, mehrere Kilogramm Chrom bei einer einzigen Operation zu gewinnen, und bereits 1894 erhielt er aus jeder Beschickung nicht weniger als etwa 25 kg dieses Metalles.

Weitere Versuche haben gelehrt, dass sich eine grosse Zahl von Metallen, besonders Mangan und Eisen, ebenso verhält wie Chrom. Ein Teil des Aluminiums kann dabei auch durch Magnesium oder durch Calciumcarbid ersetzt werden; im letzteren Falle sind die reduzierten Metalle mehr oder minder kohlenstoffhältig. Ausserdem können an Stelle

der Oxyde auch Sulfide oder andere Metallsalze, besonders Sulfate, Verwendung finden. Eine Mischung von reinem Eisenoxyd und Aluminium giebt unmittelbar Schmiedeeisen.

Technisch lässt sich Goldschmidts Verfahren nach drei Hauptrichtungen verwerten:

1. zur Darstellung reiner Metalle,
2. zur Darstellung von Korunt,
3. zu verschiedenen thermischen Zwecken.

1. **Darstellung reiner Metalle.** Versuche haben gezeigt, dass schon bei sehr geringem Überschuss von Metalloxyd vollkommen aluminiumfreie Metalle oder Legierungen erhalten werden können. Diese Thatsache ist sehr auffällig, einerseits, weil ja Aluminium die Fähigkeit besitzt, sich ungemein leicht zu legieren, andererseits, weil bekanntlich Reduktion durch Kohle niemals zu kohlenstofffreien Metallen führt.

Goldschmidt gewinnt heute in seiner Fabrik zu Essen aus einer einzigen Beschickung etwa 100 kg Chrom; die Schmelztiegel müssen natürlich so gebaut sein, dass sie den Druck dieser Masse auszuhalten vermögen. Die Thätigkeit des Arbeiters beschränkt sich auf die Eintragung der Chromoxyd-Aluminiummischung; die Erzeugung von 100 kg Chrom nimmt 25 Minuten in Anspruch, das erhaltene Metall ist vollkommen kohlenstofffrei.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei Mangan, das, aluminothermisch dargestellt, heute in grossen Quantitäten und in ausserordentlicher Reinheit auf den Markt kommt. Auch Titan wird nach Goldschmidts Verfahren gewonnen, allerdings nicht als reines Metall — wegen seines hohen Schmelzpunktes —, sondern legiert mit Eisen; ferner lässt sich auch Baryumoxyd und Kalk durch Aluminium reduzieren.

Um sich von der allgemeinen Anwendbarkeit seines Verfahrens zu überzeugen, hat Goldschmidt auch die meisten anderen Metalloxyde durch Aluminium zu reduzieren versucht, ohne allerdings in allen Fällen zu einer wohl definierten Reaktion zu gelangen. Interessant ist, dass Vanadinsäure bis heute dieser Behandlung widerstand, indem letztere nur die niedrigere Oxydationsstufe, nicht aber Metall lieferte.

2. **Darstellung von künstlichem Korunt.** Die im Schmelztiegel gleichzeitig mit der Bildung von Metall auftretende Schlacke ist nichts anderes als geschmolzene Thonerde oder künstlicher Korunt, der zum Unterschiede von Koruntarten anderer Provenienz Corubis genannt wird, und dessen gleichzeitige Gewinnung den ökonomischen Wert des aluminothermischen Verfahrens wesentlich erhöht.

3. **Schaffung hoher Temperaturen; Lötung.** Während man bisher zum Anschweissen selbst der kleinsten Flantsche eines Holzkohlenfeuers oder einer Wassergasflamme bedurfte, vereinfacht sich nach Goldschmidts Verfahren die Lötarbeit sehr wesentlich. Nehmen wir beispielsweise an, wir wollten an eine zollstarke Eisenröhre eine Flantsche anlöten, so fügt man zwischen beide Stücke das Lot mittels Borax ein, umschliesst die Flantsche mit einer Papierhülle, die etwas breiter als der äussere Durchmesser der Scheibe sein soll, und umgiebt dieselbe oben und an den Seiten mit einer Sandschicht, worauf das Ganze in eine passend geformte Blechkiste eingesetzt wird. An Stelle der Papierhülle kann auch dünnes Eisenblech treten. Die Flantsche wird hierauf in die Heizmischung gesenkt, so dass die Lötstelle vollkommen von derselben eingeschlossen ist, das Gemenge entzündet und schliesslich trockener Sand darüber gegossen. Unter der Einwirkung der entwickelten Wärme schmilzt das Lot und bindet beide Eisenteile fest aneinander. Die sich hierbei bildende Schlacke darf man natürlich erst dann entfernen, wenn sie bereits vollständig erkaltet ist.

Noch ist die Goldschmidtsche Erfindung nicht nach allen Richtungen verwertet und ausgebildet; aber schon heute erkennt man, welch hochinteressanter und mannigfacher Anwendungen dieses neue Verfahren fähig ist.

Namen-Register.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.